Über innere Reibung und Umwandlungspunkte.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Kurt Ebbinghaus

aus **Unterkochen** i. Württbg.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1906.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und Ostwald.

Leipzig, den 30. Juli 1906.

Der Procancellar.
Marx.

Meinen Eltern.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

erlaube ich mir an dieser Stelle für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zu besonderem Danke bin ich auch

Herrn Privatdozent Dr. K. Beck

verpflichtet, der mir die Anleitung zu dieser Arbeit gab und mich bei derselben durch seine Ratschläge in liebenswürdigster Weise unterstützte.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535720_0070

Inhalt.

Seite

I. Teil. Beiträge zur relativen inneren Reibung 9

1. Über die innere Reibung der isomorphen Gemische:
p-Dibrombenzol + p-Dichlorbenzol,
p-Dibrombenzol + p-Chlorbrombenzol,
p-Chlorbrombenzol + p-Dichlorbenzol 11

2. Die relative innere Reibung als Erkennungsmittel des in einer Schmelze bestehenden Gleichgewichts 20

3. Über die Einwirkung von Suspensionen und Emulsionen auf die Konstante der relativen inneren Reibung 25

4. Die relative innere Reibung des Chloroforms. Ein Beitrag zur Bestimmung von Flüssigkeiten mit hohem spezifischem Gewicht bei relativ geringer Viskosität 35

II. Teil. Über Umwandlungspunkte fester Phasen und über eine Methode zur Beobachtung derselben 45

1. Versuchsanordnung 47

2. Prüfung verschiedener Substanzen und Mischungen 50

Zusammenfassung 71

I. Teil.

Beiträge zur relativen inneren Reibung.

1. Über die innere Reibung der isomorphen Gemische:

p-Dibrombenzol + p-Dichlorbenzol
p-Dibrombenzol + p-Chlorbrombenzol
p-Chlorbrombenzol + p-Dichlorbenzol.

Brinkmann[1]) hat den ersten Versuch gemacht, aus dem Wert für die relative innere Reibung von konstitutionsähnlichen Stoffen, bezw. isomorphen Gemischen bei ihren Schmelztemperaturen Schlüsse allgemeiner Natur zu ziehen.

Er hat zu diesem Zwecke die isomorphe Reihe Dibenzyl, Benzalanilin, Stilben, Benzylanilin, Azobenzol untersucht. Diese Substanzen weisen eine große Übereinstimmung in einer Anzahl ihrer Eigenschaften auf, wie in bezug auf kristallographisches Verhalten, spezifisches Gewicht, Molekulargewicht, chemische Zusammensetzung und Konstitution.

Das Ergebnis dieser Messung war:

Die dieser isomorphen Reihe angehörigen Substanzen haben bei ihren diesbezüglichen Schmelzpunkten gleiche innere Reibung.

Er fand ferner: Die innere Reibung isomorpher Gemische, dicht bei ihrem Schmelzpunkt gemessen, ist eine lineare Funktion der Konzentration, falls die Schmelztemperaturen dieser Regel entsprechen. In den Fällen, wo die Schmelztemperatur nicht der Mischungsregel folgt, nimmt auch der Wert für die innere Reibung einem dieser Kurve entsprechenden

---

[1]) Brinkmann: Die innere Reibung als Hilfsmittel zur Erkennung und Unterscheidung ähnlich konstituierter Verbindungen. Dissertation, Leipzig 1903. Vergl. auch Beck, Ztschr. f. phys. Chem. **48**, 641 ff. (1904).

Verlauf. Dagegen ergaben sich für die Temperaturen der Mischungsregel wieder lineare Werte für die innere Reibung.

Im Anschluß an diese Arbeit stellte Treitschke[1]) Untersuchungen an, ob nicht ähnliche regelmäßige Erscheinungen bei Verbindungen auftreten, die sich bezüglich des Molekulargewichts und infolgedessen auch des Molekularvolumens bedeutend unterscheiden. (Molekularvolumen = Quotient aus Molekulargewicht und spezifischem Gewicht.) Bedingung dabei blieb natürlich, daß die betreffenden Substanzen isomorph, in jedem Verhältnis mit einander mischbar, und von ähnlicher chemischer Zusammensetzung waren.

Diesen Anforderungen entsprach ein Gemisch von Quecksilberbromid und Quecksilberjodid. Denn diese zwei Substanzen mischen sich in flüssigem Zustande in jedem Verhältnis und bilden nach Reinders[2]) eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen.

Und so kam Treitschke zu dem Ergebnis, daß die Brinkmannsche Regel: „die innere Reibung ist eine lineare Funktion der Konzentration usw.“ auch für diesen Fall zutrifft, wo zwischen dem spezifischen Gewicht und dem Molekulargewicht der untersuchten Substanzen größere Differenzen bestehen.

„Wenn auch der Reibungswert für die Temperatur, welche der Mischungsregel entspricht,“ schreibt Treitschke, „nicht ohne weiteres mit dem arithmetischen Mittel aus den Werten übereinstimmt, welche für die Komponenten bei deren Schmelzpunkten erhalten wurden, so ist dies auf die große Verschiedenheit der untersuchten Substanzen bezüglich ihres Temperaturkoeffizienten zurückzuführen, im Gegensatz zu den von Brinkmann untersuchten Verbindungen, welche auch in dieser Hinsicht weitgehende Analogie aufweisen.“

Im Anschluß an die Arbeiten von Treitschke habe ich nun Gemische von Substanzen untersucht, die auch die

---

[1]) Treitschke, Über Charakterisierung von Schmelzflüssen mit Hilfe der Konstanten der inneren Reibung. Dissertation. Leipzig 1905.

[2]) Reinders, Mischkristalle von Quecksilberbromid und Quecksilberjodid. Ztschr. f. phys. Chemie **32**, 494 (1900).

gewünschten Eigenschaften zeigen, d. h. isomorph und in jedem Verhältnis mit einander mischbar sind, Mischkristalle bilden und bei analoger chemischer Konstitution in spezifischem Gewicht, Zusammensetzung und Molekulargewicht bedeutende Unterschiede aufzuweisen haben.

Es sind dies Gemische von

p-Dibrombenzol + p-Dichlorbenzol,
p-Chlorbrombenzol + p-Dibrombenzol,
p-Chlorbrombenzol + p-Dichlorbenzol.[1])

Diese Substanzen haben noch den Vorteil, daß ihre ziemlich niedrig gelegenen Schmelzpunkte eine Untersuchung in einem offenen und durchsichtigen Thermostaten ermöglichen, ein Faktor, der, da komplizierte Ablesungsvorrichtungen dabei in Wegfall kommen, die Genauigkeit der Messungen wesentlich erhöht.

Ausgeführt wurden die Messungen der inneren Reibung in der gewöhnlichen Ostwaldschen Reibungsröhre.[2]) Als Einheit wurde Wasser von 25° C angenommen. Auf die Ausdehnung des Glases wurde keine Rücksicht genommen, da es sich ja nur um relative Messungen handelte.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts erfolgte, nach dem Vorbild von Brinkmann und Treitschke, nach einer Methode, die eine Modifikation der kommunizierenden Röhren ist. In einer U-Röhre befand sich Wasser, in einer zweiten die zu untersuchende Substanz. Letztere U-Röhre befand sich in einem Thermostaten von entsprechender Temperatur. Zwischen diesen Röhren wurde Verbindung hergestellt und Druck eingepreßt. Die Differenzen der Steighöhen in jeder einzelnen der U-Röhren stehen dann im Verhältnis der spezifischen Gewichte. An Stelle der mit Wasser beschickten U-Röhre habe ich mit gutem Erfolg den Druckapparat von Beck und Hirsch[3]) verwendet, welcher den Vorteil hat, daß

[1]) Bruni und Gorni. Gazz. chim. ital. 1, 80; 2, 127 (1900).
[2]) Ostwald-Luther: Physiko-chem. Messungen, Leipzig 1902, S. 260.
[3]) Zeitschft. f. phys. Chemie, **48**, 648, (1904).

zur besseren Konstanthaltung des Druckes ein größeres, mit Luft gefülltes Gefäß eingeschaltet ist.

Die Werte für die relative innere Reibung wurden berechnet nach der Formel:

$$\eta = \eta_1 \frac{s \cdot t}{s_1 \cdot t_1}$$

wo η der gesuchte Koeffizient, η_1 der Koeffizient der Versuchsflüssigkeit, s und s_1 die entsprechenden spezifischen Gewichte und t und t_1 die betreffenden Durchflußzeiten bedeuten.

Der Wert für die molekulare innere Reibung ergab sich aus der Formel:

Molekulare innere Reibung = Relative innere Reibung × Molekularvolumen.

Die verwendeten Substanzen wurden jeweils von mechanischen Beimengungen durch Umkristallisieren oder Sublimieren vorher gereinigt.

Die Verdampfung war eine sehr geringe, bezw. es war nicht zu befürchten, daß durch unregelmäßiges Verdampfen eine Änderung der Zusammensetzung entstehen könnte.

Die Gemische kamen in folgenden Zusammensetzungen zur Untersuchung:

100	Molekularproz.	+	0	Molekularproz.
80	„	+	20	„
60	„	+	40	„
40	„	+	60	„
20	„	+	80	„
0	„	+	100	„

Die Messungen wurden ausgeführt einmal bei Temperaturen, die 0,5° über dem Schmelzpunkte der einzelnen Gemische, und dann bei Temperaturen, die 0,5° über dem Schmelzpunkte der höchstschmelzenden Komponente lagen.

Die Komponenten allein wurden untersucht:

p-Dibrombenzol: 0,5° über seinem Schmelzpunkt: bei 90°,
p-Chlorbrombenzol: 0,5° über seinem Schmelzpunkt: bei 65,5° und bei 90°,
p-Dichlorbenzol: 0,5° über seinem Schmelzpunkt: bei 53,5°, ferner bei 65,5° und bei 90°.

Die Schmelzpunkte wurden nach dem gewöhnlichen Verfahren — dem Verfahren der Schmelzpunktsbestimmung mit einem neben der Thermometerkugel angebrachten Schmelzröhrchen — bestimmt. Als Thermometer wurde ein in Zehntelgrade geteiltes Normalthermometer benützt und aus je zehn Bestimmungen der Durchschnitt genommen.

Es wurde unterschieden zwischen dem Punkt des beginnenden Schmelzens (Sinterns) und dem Punkt, bei welchem auch das letzte Teilchen der Substanz geschmolzen war.

Den Verlauf der ersteren Punkte ersehen wir aus den Diagrammen I, II und III.[1]) Wir sehen bei dem Gemisch p-Dibrombenzol + p-Dichlorbenzol und dem Gemisch p-Dibrombenzol + p-Chlorbrombenzol eine verhältnismäßig starke Abweichung vom linearen Verlauf, ein Umstand, der bei dem Gemisch p-Dichlorbenzol + p-Chlorbrombenzol nicht so stark, aber immerhin sichtbar auftritt.

Betrachtet man dagegen den in den Diagrammen IV, V und VI aufgezeichneten Verlauf der Punkte der vollständigen Schmelze, so sehen wir nur bei dem Gemisch p-Dibrombenzol + p-Dichlorbenzol und auch hier nur im letzten Viertel eine geringe Depression, während der Rest der Kurve linear verläuft, analog der Wahrnehmung, die Küster[2]) bei der Aufstellung der Verdampfungskurve dieses Gemisches gemacht hat. Dagegen verlaufen die Kurven der vollständigen Schmelze bei den 2 anderen Gemischen von p-Dibrombenzol + p-Chlorbrombenzol und p-Dichlorbenzol + Chlorbrombenzol vollständig linear

[1]) Diese, sowie alle anderen Diagramme befinden sich am Schluß der Arbeit.

[2]) Ztschr. f. phys. Chem. **50,** 65 (1905). Vergl. auch ebenda **51,** 222 (1905).

entsprechend der Küsterschen zweiten Mischungsregel, wie dann auch das Gemisch p-Dibrombenzol + p-Dichlorbenzol bei den Temperaturen dieser Regel untersucht wurde.

Ein zur Kontrolle angestellter Versuch, mit Hilfe des Erstarrungspunktes, d. h. des Punktes, bei welchem sich aus der Schmelze die ersten Kristalle auszuscheiden beginnen, im Beckmannschen Molekulargewichtsbestimmungsapparat den Schmelzpunkt zu ermitteln, schlug fehl. Denn es schieden sich immer zuerst einige Kristalle, die an der höherschmelzenden Komponente reicher waren, aus, was dann viel zu hohe Werte ergab. Der Vorzug dieser Bestimmungsart wäre der gewesen, daß dabei das Thermometer in die Substanz eintaucht.

Betrachtet man weiter die Diagramme VII bis XVIII, welche den Verlauf der relativen und molekularen inneren Reibung zur Anschauung bringen, so findet man bei allen, im Gegensatz zu den linear verlaufenden Kurven der Untersuchungstemperaturen eine mehr oder weniger starke Abweichung vom linearen Verlauf, welche am einfachsten auf Rechnung der in diesem Falle sich stärker unterscheidenden Temperaturkoeffizienten zu setzen sein wird, so daß man annehmen kann, daß durch diese Untersuchungen die von Treitschke gemachte Ausdehnung[1]) der Brinkmannschen Regel „die innere Reibung ist eine lineare Funktion der Konzentration“ auch auf Substanzen angewandt werden kann, die bei ähnlicher Konstitution größere Verschiedenheiten in Molekulargewicht, spezifischem Gewicht und Zusammensetzung aufweisen.

Zur besseren Übersicht sind die bei den Versuchen gefundenen Zahlenwerte in Tabelle I, II und III zusammengestellt.

---

[1]) Vergl. oben.

Tabelle I.

Spez. Gewicht, Durchflußzeit, relative und molekulare innere Reibung von Gemischen von $C_6H_4Br_2 + C_6H_4Cl_2$, 0,5° C. über dem Smp. und bei 90°.

	D 0,5° üb. Smp.	D bei 90°	Durchfluß-zeit 0,5° über Smp.	Durchfluß-zeit bei 90°	Relative innere Reibung 0,5° über Smp.	Relative innere Reibung bei 90°	Molekulare innere Reibung 0,5° über Smp.	Molekulare innere Reibung bei 90°
100 Mol. $C_6H_4Br_2$ / 0 „ $C_6H_4Cl_2$ Smp. 89,5°	1,85	1,85	50,16″ bei 90°	50,16″	$\eta_r = 1{,}162$	$\eta_r = 1{,}162$	$\eta_m = 148{,}23$	$\eta_m = 148{,}23$
80 Mol. $C_6H_4Br_2$ / 20 „ $C_6H_4Cl_2$ Smp. 81,4°	1,74	1,65	49,52″ bei 82°	45,8″	η_r 1,077	η_r 0,945	η_m 135,20	η_m 124,9
60 Mol. $C_6H_4Br_2$ / 40 „ $C_6H_4Cl_2$ Smp. 75,5°	1,61	1,58	51,9″ bei 76°	45,2″	η_r 1,044	η_r 0,893	η_m 129,87	η_m 113,05
40 Mol. $C_6H_4Br_2$ / 60 „ $C_6H_4Cl_2$ Smp. 64,6°	1,49	1,45	50,8″ bei 65°	42,2″	η_r 0,946	η_r 0,765	η_m 115,18	η_m 95,75
20 Mol. $C_6H_4Br_2$ / 80 „ $C_6H_4Cl_2$ Smp. 56,5°	1,36	1,33	54,2″ bei 57°	42,0″	$\eta_r = 0{,}920$	$\eta_r = 0{,}760$	η_m 111,19	η_m 86,51
0 Mol. $C_6H_4Br_2$ / 100 „ $C_6H_4Cl_2$ Smp. 53,1°	1,24	1,18	55,2″ bei 53,5°	41,3″	$\eta_r = 0{,}856$	$\eta_r = 0{,}609$	$\eta_m = 101{,}27$	$\eta_m = 75{,}72$

η bezogen auf H_2O von $25° = 1$. 3 ccm H_2O brauchen 80,23″.

D „ „ H_2O „ $20° = 1$.

$$\eta_m = \eta_r \frac{\text{Mol. Gew.}}{\text{Spez. Gew.}}$$

Tabelle II.

Spez. Gewicht, Durchflußzeit, relative und molekulare innere Reibung von Gemischen von $C_6H_4BrCl + C_6H_4Br_2$, 0,5° C. über dem Smp. und bei 90°.

	D 0,5° üb. Smp.	D bei 90°	Durchflußzeit 0,5° über Smp.	Durchflußzeit bei 90°	Relative innere Reibung 0,5° über Smp.	Relative innere Reibung bei 90°	Molekulare innere Reibung 0,5° über Smp.	Molekulare innere Reibung bei 90°
100 Mol. C_6H_4BrCl | Smp. 0 „ $C_6H_4Br_2$ | 65,5°	1,505	1,46	52,6″ bei 65,5°	43,6″	$\eta_r = 0{,}9896$	$\eta_r = 0{,}7957$	$\eta_m = 125{,}88$	$\eta_m = 104{,}34$
80 Mol. C_6H_4BrCl | Smp. 20 „ $C_6H_4Br_2$ | 70°	1,56	1,55	50,0″ bei 70,5°	42,45″	$\eta_r = 0{,}9750$	$\eta_r = 0{,}8225$	$\eta_m = 125{,}23$	$\eta_m = 107{,}15$
60 Mol. C_6H_4BrCl | Smp. 40 „ $C_6H_4Br_2$ | 73,9°	1,625	1,59	48,6″ bei 74,5°	42,85″	$\eta_r = 0{,}9872$	$\eta_r = 0{,}8517$	$\eta_m = 127{,}13$	$\eta_m = 110{,}3$
40 Mol. C_6H_4BrCl | Smp. 60 „ $C_6H_4Br_2$ | 80,1°	1,70	1,68	*89,96″ bei 80,6°	*82,26″	$\eta_r = 1{,}0556$	$\eta_r = 0{,}9539$	$\eta_m = 135{,}47$	$\eta_m = 122{,}85$
20 Mol. C_6H_4BrCl | Smp. 80 „ $C_6H_4Br_2$ | 84,3°	1,775	1,75	*88,6 bei 84,8°	*84,1″	$\eta_r = 1{,}0855$	$\eta_r = 1{,}0159$	$\eta_m = 138{,}87$	$\eta_m = 130{,}18$
0 Mol. C_6H_4BrCl | Smp. 100 „ $C_6H_4Br_2$ | 89,5°	1,85	1,85	50,16″ bei 90°	50,16″	$\eta_r = 1{,}162$	$\eta_r = 1{,}162$	$\eta_m = 147{,}97$	$\eta_m = 147{,}97$

η bezogen auf H_2O von $25^0 = 1$.

* gemessen in anderer Röhre (5 ccm H_2O von 25° in 145,3″ = 1).

D bezogen auf H_2O von $20^0 = 1$.

$$\eta_m = \eta_r \frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{Spez. Gew.}}$$

Tabelle III.

Spez. Gewicht, Durchflußzeit, relative und molekulare innere Reibung von Gemischen von $C_6H_4BrCl + C_6H_4Cl_2$, 0,5° C. über dem Smp. und bei 65,5°.

	D 0,5° üb. Smp.	D bei 65,5°	Durchflußzeit 0,5° über Smp.	Durchflußzeit bei 65,5°	Relative innere Reibung 0,5° über Smp.	Relative innere Reibung bei 65,5°	Molekulare innere Reibung 0,5° über Smp.	Molekulare innere Reibung bei 65,5°
100 Mol. C_6H_4BrCl | Smp. 0 „ $C_6H_4Cl_2$ | 65,0°	1,505	1,505	52,6″ bei 65,5°	43,6″	$\eta_r = 0{,}9896$	$\eta_r = 0{,}9896$	$\eta_m = 125{,}88$	$\eta_m = 125{,}88$
80 Mol. C_6H_4BrCl | Smp. 20 „ $C_6H_4Cl_2$ | 62,0°	1,375	1,374	*96,2″ bei 62,5°	*93,12″	$\eta_r = 0{,}9130$	$\eta_r = 0{,}8838$	$\eta_m = 121{,}18$	$\eta_m = 111{,}39$
60 Mol. C_6H_4BrCl | Smp. 40 „ $C_6H_4Cl_2$ | 59,8°	1,35	1,34	*97,76 bei 60,3°	*93,6″	$\eta_r = 0{,}9109$	$\eta_r = 0{,}8657$	$\eta_m = 117{,}1$	$\eta_m = 108{,}24$
40 Mol. C_6H_4BrCl | Smp. 60 „ $C_6H_4Cl_2$ | 57,0°	1,32	1,31	*100,1″ bei 57,5°	*93,3″	$\eta_r = 0{,}9120$	$\eta_r = 0{,}8436$	$\eta_m = 113{,}72$	$\eta_m = 104{,}25$
20 Mol. C_6H_4BrCl | Smp. 80 „ $C_6H_4Cl_2$ | 55,5°	1,29	1,28	*99,8″ bei 56,0°	*92,5″	$\eta_r = 0{,}8886$	$\eta_r = 0{,}8172$	$\eta_m = 107{,}22$	$\eta_m = 99{,}375$
0 Mol. C_6H_4BrCl | Smp. 100 „ $C_6H_4Cl_2$ | 53,1°	1,24	1,22	55,2″ bei 53,5°	*92,9″	$\eta_r = 0{,}856$	$\eta_r = 0{,}7823$	$\eta_m = 101{,}2$	$\eta_m = 94{,}07$

* η bezogen auf 5 ccm H_2O in 145,3″ = 1. Sonst η bez. auf 3 ccm H_2O von 25° in 80,23″ = 1.

D bezogen auf H_2O von 20° = 1.

$$\eta_m = \eta_r \frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{Spez. Gew.}}$$

2. Die relative innere Reibung als Erkennungsmittel des in einer Schmelze bestehenden Gleichgewichts.

Untersuchung über die Temperatur, bei welcher die als Verbindungen bestehenden Gemische von 50 Mol. p-Toluidin + 50 Mol. Phenol, 50 Mol. p-Toluidin + 50 Mol. α-Naphthol, 50 Mol. α-Naphthylamin + 50 Mol. Phenol praktisch wieder in ihre Komponenten zerfallen sind.

Schon Treitschke[1]) hat die von J. C. Philip[2]) durch Bestimmung der Schmelzpunktkurven als wirkliche Verbindungen nachgewiesenen Substanzen, die durch Mischen äquimolekularer Mengen von

p-Toluidin + Phenol
p-Toluidin + α-Naphtol
α-Naphtylamin + Phenol

entstehen, untersucht.

Der Umstand, daß es sich bei allen drei Gemischen um Verbindungen handelt, die durch Zusammentreten je einer Komponente sehr schwach basischen und je einer sehr schwach sauren Charakters entstehen, ließ erwarten, daß im flüssigen Zustande ein mehr oder weniger weitgehender Zerfall eintritt.

Diese Vermutung fand Treitschke auch bestätigt, als er die Gemische dicht bei dem Schmelzpunkt der höchstschmelzenden Komponente auf den Wert ihrer relativen inneren Reibung untersuchte.

Er fand z. B., daß bei dem Gemisch p-Toluidin-Phenol bei 95° der Wert der inneren Reibung sich schon erheblich dem Wert näherte, der berechnet wurde aus dem Durchschnitt der Reibungswerte, welche sich ergaben, wenn man die einzelnen Komponenten

[1]) Treitschke, Dissertation, Leipzig 1905.

[2]) Proceedings Chem. Soc. **19**, S. 143; Referat im Zentralblatt, II, S. 7 (1905).

bei derselben Temperatur untersuchte. Bei den beiden anderen Gemischen war die Differenz zwischen dem gefundenen und dem berechneten Reibungswert bedeutend größer, was auf die niedere Untersuchungstemperatur zurückgeführt werden muß.

Er kam zu dem Schluß, daß: „die Gemische p-Toluidin-Phenol-, p-Toluidin-α-Naphtol-, α-Naphtylamin-Phenol auch im flüssigen Zustand noch als Verbindungen vorhanden, aber schon weitgehend dissoziiert sind."

Dieses Ergebnis veranlaßte mich, zu untersuchen, bei welcher Temperatur der Zerfall der Verbindungen in ihre Komponenten ein vollständiger wird.

Diese gesuchte Temperatur wird mit der Temperatur übereinstimmen, bei welcher der Reibungswert des Gemisches mit dem aus dem Durchschnitt der Reibungswerte der einzelnen Komponenten berechneten Wert zusammenfällt.

Zu den Bestimmungen der inneren Reibung wurde die gewöhnliche Reibungsröhre ohne Anwendung von Druck verwendet: die Bestimmung der spezifischen Gewichte erfolgte in derselben Weise wie oben bei p-Dibrombenzol + p-Dichlorbenzol usw. beschrieben.

Zuerst wurden die einzelnen Komponenten von ihrem Schmelzpunkt an aufwärts in gleichen Abständen gemessen und zwar: p-Toluidin und α-Naphtol bis 140°, α-Naphtylamin und Phenol bis 135°. Hierauf kamen die durch Zusammengeben äquimolekularer Mengen entstandenen Verbindungen in derselben Weise zur Untersuchung und es zeigte sich, daß für p-Toluidin-Phenol bei 135° der gefundene Wert 0,749 dem berechneten Wert 0,6875, für p-Toluidin-α-Naphtol der gefundene Wert 1,086 dem berechneten 1,0295 und für α-Naphtylamin + Phenol der gefundene Wert 1,207 dem berechneten 1,128 ziemlich nahe kam.

Die Werte für die spezifischen Gewichte, die bei niederen Temperaturen, wenn auch nicht sehr viel, differierten, fielen schon bedeutend früher und zwar für p-Toluidin-Phenol bei 95°, für p-Toluidin-α-Naphtol bei 125°, für α-Naphtylamin-Phenol bei 95° zusammen.

Wenn sich auch die gefundenen Werte wegen nicht zu vermeidender Beobachtungsfehler infolge von Temperaturschwankungen usw. mit den durch Berechnung erhaltenen Werten nicht vollkommen decken, so sieht man doch aus den erhaltenen Resultaten, daß bei den oben angegebenen Temperaturen oder wenigstens ganz in ihrer Nähe in Wirklichkeit eine vollständige Dissoziation stattgefunden hat.

Der genaue Verlauf der Zersetzung ist am besten in den Tabellen Nr. IV und V und den dazu gehörigen Diagrammen Nr. XIX, XX und XXI zu verfolgen, in welchen die ganz ausgezogene Kurve die gemessenen und die gestrichelte Kurve die berechneten Werte bezeichnet.

Man sieht hier deutlich, daß bei dem Gemisch p-Toluidin-Phenol bei 75°, und bei dem Gemisch α-Naphtylamin-Phenol bei 85° die Dissoziation schon ziemlich weit vorgeschritten ist, und von diesen Punkten an etwas langsamer verläuft als im Anfang, während bei der Mischung p-Toluidin-α-Napthol infolge ihres bedeutend höher liegenden Schmelzpunktes die Differenz zwischen den gemessenen und den berechneten Werten von Anfang an eine geringere war.

Bei den razemischen Verbindungen Weinsäuredimethylester mit Traubensäuredimethylester und Diacetylweinsäuredimethylester mit Diacetyltraubensäuredimethylester, hatten Beck[1]) und Treitschke[2]) mit Hilfe der Konstanten der relativen inneren Reibung nachweisen können, daß diese Verbindungen beim Schmelzen in ein Gemisch ihrer d- und l-Komponenten zerfallen, daß der Schmelzpunkt also auch Umwandlungspunkt in bezug auf das System Razemat-Gemisch ist. Die oben untersuchten Verbindungen unterscheiden sich typisch von den Razematen dadurch, daß in flüssigem Zustand ein Gleichgewicht zwischen der Verbindung und den Komponenten herrscht, das bei Steigerung der Temperatur zugunsten der letzteren verschoben wird.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, S. 667 ff. (1904).

[2]) Dissertation, Leipzig 1905.

Tabelle IV.

Untersuchte Substanz	Temperatur	Spez. Gewicht	Durchflußzeit in Sekunden	η bez. auf H_2O von 25°=1
p-Toluidin Smp. = 45°	46°	0,971	28,15″	2,076
	60°	0,953	19,85″	1,437
	75°	0,943	17,34″	1,242
	85°	0,931	15,21″	1,076
	95°	0,928	13,00″	0,917$_5$
	105°	0,914	11,35″	0,807
	115°	0,905	9,81″	0,675
	120°	0,900$_5$	9,20″	0,629
	125°	0,890	9,05″	0,612
	130°	0,880	8,90″	0,595
	135°	0,876	8,61″	0,572
	140°	0,873	8,30″	0,550
Phenol Smp. = 43°	46°	1,058	53,82″	4,322
	51°	1,043	46,07″	3,651
	60°	1,031	35,94″	2,825
	75°	1,016	25,07″	1,935
	85°	1,008	20,62″	1,579
	95°	0,998	17,33″	1,314
	105°	0,983	13,70″	1,023
	115°	0,974	12,17″	0,876
	125°	0,962	11,62″	0,849
	135°	0,950	11,13″	0,803
α-Naphtol Smp. = 94°	95°	1,092	40,95″	3,397
	105°	1,082	32,78″	2,695
	115°	1,075	27,92″	2,280$_5$
	120°	1,071$_5$	25,66″	2,089
	130°	1,055	21,86″	1,793
	140°	1,044	19,02″	1,509
α-Naphtylamin Smp. = 49,5°	51°	1,098	136,00″	11,396
	60°	1,078	99,35″	8,137
	75°	1,071	62,86″	5,115
	85°	1,065	48,78″	3,947
	95°	1,059	39,07″	3,144
	105°	1,048	32,22″	2,565$_5$
	115°	1,033	27,43″	2,153
	125°	1,022	22.20″	1,724
	135°	1,012	18,90″	1,453

Tabelle V.

Untersuchte Substanz	Temperatur	Spez. Gewicht		Durchflußzeit in Sekunden		Innere Reibung	
		gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
p-Toluidin 50 Mol. + Phenol 50 Mol.	46°	1,006	1,015	61,6″	40,98″	4,752	3,199
	60°	0,989	0,992	37,4″	27,89″	2,810	2,131
	75°	0,978	0,979$_5$	26,63″	21,20″	1,979	1,588$_5$
	85°	0,968$_5$	0,969	22,08″	17,91″	1,625	1,327$_5$
	95°	0,963	0,963	18,56″	15,16″	1,358	1,116
	105°	0,948$_5$	0,948$_5$	15,58″	12,52″	1,123	0,915
	115°	0,939$_5$	0,939$_5$	13,45″	10,96″	1,900	0,829
	125°	0,926	0,926	12,20″	10,38″	0,858	0,730$_5$
	135°	0,913	0,913	10,80″	9,87″	0,749	0,687$_5$
p-Toluidin 50 Mol. + α-Naphtol 50 Mol.	95°	1,023	1,010	33,5″	26,97″	2,604	2,162
	105°	1,012	0,998	26,96″	22,06″	2,073	1,751
	115°	1,000	0,990	22,64″	18,86″	1,720	1,478
	120°	0,986	0,986	20,69″	17,43″	1,548	1,359
	130°	0,967$_5$	0,967$_5$	17,35″	15,38″	1,276	1,194
	140°	0,958$_5$	0,958$_5$	14,91″	13,66″	1,086	1,029$_5$
α-Naphtylamin 50 Mol. + Phenol 50 Mol.	51°	1,075	1,071	118,54″	91,33″	9,682	7,523$_5$
	60°	1,060	1,054	79,17″	67,64″	6,376	5,481
	75°	1,055	1,043$_5$	50,02″	43,96″	4,009	3,525
	85°	1,040	1,036$_5$	39,03″	34,70″	3,084	2,763
	95°	1,029	1,029	31,17″	28,20″	2,435	2,229
	105°	1,015$_5$	1,015$_5$	25,61″	22,96″	1,976	1,794
	115°	1,003$_5$	1,003$_5$	21,13″	19,80″	1,619	1,514$_5$
	125°	0,992	0,992	18,21″	16,91″	1,373	1,286$_5$
	135°	0,981	0,981	16,19″	15,02″	1,207	1,128

Die Durchflußzeiten und Messungen für η beziehen sich in Tabellen IV und V auf 2 ccm H_2O von 25° in 13,2″ = 1.

3. Über Einwirkung von Suspensionen und Emulsionen auf die Konstante der relativen inneren Reibung.

Einige Versuche über die Einwirkung von suspendiertem oder emulgiertem Öl auf die Konstante der inneren Reibung des Wassers.

Über den Einfluß von Suspensionen auf die Konstante der relativen inneren Reibung ist bisher noch wenig bekannt, und es ist auch nicht vorauszusagen, inwiefern sich ein derartiger eventueller Einfluß geltend macht. Augenscheinlich wird die Zähigkeit einer Flüssigkeit erst dann erheblich vergrößert, wenn die suspendierten Teilchen in einer solchen Anzahl auftreten, daß sie einander räumlich sehr nahe gebracht werden, wie dies z. B. bei der Schlammbildung der Fall ist.

Eine auffallende Erscheinung ist es, daß die feinsten Suspensionen, wie sie uns bei den kolloidalen Lösungen vorliegen, auf die Konstante der inneren Reibung des Mediums, in welchem die Suspension stattfindet, einen erheblichen Einfluß ausüben, und man könnte sich diese Erscheinung dadurch erklären, daß die suspendierten Teilchen bis zu molekularen Dimensionen einander nahe gerückt sind.

Daß im allgemeinen Suspensionen imstande sind, einen Widerstand zu leisten, scheint auch aus Untersuchungen hervorzugehen, wonach eine Verminderung der Leitfähigkeit einer Lösung eintritt, wenn Quarzteilchen darin suspendiert werden.

Um nun einigen Aufschluß zu erhalten über die Einwirkung von Suspensionen auf die Konstante der inneren Reibung des Wassers, habe ich Suspensionen von Öl in Wasser gewählt.

Ich ging von dem Gesichtspunkt aus, ob sich nicht von einer bestimmten Konzentration des suspendierten Öles an,

analog der Schlammbildung beziehungsweise den feinsten kolloidalen Substanzen ein erhöhter Einfluß bezüglich der Zähigkeit geltend macht.

Als zu suspendierendes Öl kam Rizinusöl zur Verwendung, das infolge seiner überaus hohen inneren Reibung (bei 8^0 $\eta = 1583$, bei $24{,}8^0$ $\eta = 361$ und bei $40{,}6^0$ $\eta = 124$[1]) in bezug auf Wasser = 1) zu diesem Zweck sehr geeignet schien. Mit diesem Vorzug verbindet es noch die Eigenschaft, daß es sich leichter als andere Öle emulgieren läßt.

Die Versuche wurden analog den früheren Viskositätsbestimmungen in zwei Ostwaldschen Reibungsröhren ausgeführt, von denen die bei den Suspensionen verwendete für 4 ccm Wasser von 25^0 eine Ausflußzeit von 153,32″, und die bei den Emulsionen benutzte für 2 ccm Wasser von 25^0 eine Ausflußzeit von 67,3″ hatte.

a) Suspensionen.

Um die Suspensionen möglichst haltbar zu machen, wurde in dem Rizinusöl ungefähr 0,3 % Cholesterin gelöst und das Gemisch von Öl und Wasser mittelst einer Schüttelmaschine zirka eine halbe Stunde energisch durchgeschüttelt.

Die auf diese Weise hergestellten Suspensionen hielten, vorausgesetzt, daß der Ölgehalt eine gewisse Grenze nicht überschritt, für die Dauer der Untersuchung, ohne sich merklich zu entmischen. Erst nach Verlauf von ungefähr einer Stunde trat allmähliche Entmischung ein.

Ich habe zwei derartige Suspensionen untersucht und kam dabei zu folgendem Ergebnis.

3 ccm von dem Rizinusöl, in welchem etwas Cholesterin gelöst war, wurden mit 100 ccm Wasser $^1/_2$ Stunde lang geschüttelt. Bei der Untersuchung verschiedener Proben ergab sich jedesmal als Durchflußzeit 154,32″. Diese Zeit stimmt

[1]) Kahlbaum und Räber, Die Konstante der inneren Reibung des Rizinusöles.

mit der für reines Wasser (153.32") annähernd überein. Wenn man nun das durch den Ölzusatz kleiner als das spezifische Gewicht des Wassers gewordene spezifische Gewicht der Suspension in Betracht zieht, so ergibt sich für die innere Reibung der Suspension bei 25°:

Spez. Gewicht der Suspension = 0,994
„ „ des Wassers = 0,9971
Durchflußzeit der Suspension = 154,32"
„ des Wassers = 153,32"

$$\eta = \frac{0{,}994 \times 154{,}32}{0.9971 \times 153.32} = 1{,}0034,$$

was man, wenn nicht zu vermeidende Fehler in Ablesung usw. berücksichtigt werden, schlechtweg als $\eta = 1$ auffassen kann, woraus zu entnehmen ist, daß die in 100 Teilen Wasser suspendierten 3 Teile Öl ohne erheblichen Einfluß auf die Konstante der inneren Reibung des Wassers geblieben sind. Der zweite Versuch, der mit 10 ccm Rizinusöl in 100 ccm Wasser suspendiert, unter den gleichen Bedingungen unternommen wurde, bestätigt das obige Ergebnis.

Es ergab sich für die Suspension eine Durchflußzeit von 154.58", während Wasser allein in 153.32" durchfloß. Daraus läßt sich bei einem spezifischen Gewicht der Suspension von 0,990 berechnen

$$\eta = \frac{154{,}58 \times 0{,}990}{153.2 \times 0{,}9971} = 1{,}0000.$$

Mit anderen Worten, auch in diesem Falle ist der Zusatz von 10 Teilen Öl zu 100 Teilen Wasser ohne jegliche Einwirkung auf die innere Reibung des letzteren geblieben.

Weitere Versuche, auf diese Weise einigermaßen haltbare Suspensionen zu bekommen, verliefen erfolglos, da die Entmischung so rasch eintrat, daß eine genaue Untersuchung nicht möglich war.

Versuche, Emulsin an Stelle von Cholesterin zu verwenden, schlugen ebenfalls fehl, denn auch in diesem Falle fand

bei einem Zusatz von mehr Rizinusöl als 10 auf 100 zu rasche Entmischung statt.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen kann man dahin zusammenfassen, daß eine Suspension von Öl in Wasser in einer Konzentration bis 10 % keine wesentliche Änderung der Konstanten der inneren Reibung zur Folge hat. Wie es sich bei höheren Konzentrationen verhält, konnte aus oben angeführten Gründen nicht festgestellt werden, jedoch liegt die Vermutung nahe, daß von einer gewissen Konzentration an, d. h. von dem Punkt an, wo die suspendierten Ölteilchen einander räumlich sehr nahe gebracht werden, die sehr hohe innere Reibung des Rizinusöles wieder zu ihrem Rechte gelangen wird.

Anschließend hieran kamen

b) Emulsionen

zur Untersuchung.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen mit Hilfe von Cholesterin oder Emulsin eine haltbare Emulsion zu bekommen, blieb nichts anderes übrig, als nach der Anleitung des Arzneibuches[1]) Emulsionen herzustellen. Diese Art, bei welcher man überaus haltbare Emulsionen erzielt, hat für unsere Zwecke den Nachteil, daß außer dem Öl Gummi arabicum dazu verwendet werden muß, welches an und für sich die innere Reibung des Wassers beträchtlich erhöht.[2]) Man darf also bei der Berechnung der inneren Reibung der Emulsion den erhaltenen Wert nicht auf Wasser = 1 beziehen, sondern muß ihn auf die betreffende kolloidale Gummilösung = 1 beziehen. Erst durch Bestimmung des Reibungskoeffizienten der verwendeten Gummilösung in bezug auf Wasser = 1 läßt sich der

[1]) Kommentar für das Arzneibuch, I, S. 625.

[2]) Im Grunde genommen ist ja eine auf diese Weise hergestellte Emulsion nichts anders als eine sehr feine Suspension, die nur den Vorzug der Haltbarkeit der kolloidalen Gummilösung verdankt, welche in den oben beschriebenen Suspensionen fehlt.

Reibungskoeffizient der Emulsion auf Wasser = 1 umrechnen. Dabei ist wieder die Frage, soll man die als Vergleichsflüssigkeit dienende Gummilösung in einer Konzentration verwenden, die dem Prozentgehalt an Gummi in der Emulsion entspricht, oder verwendet man eine Lösung, in welcher nur so viel Gummi und Wasser enthalten ist, wie in der Emulsion abzüglich des Öles?

Ich habe mit Ausnahme der letzten Bestimmung beide Konzentrationen als Vergleichsflüssigkeiten benutzt. Bei der Umrechnung auf Wasser müssen dann die aus beiden Versuchen erhaltenen Werte übereinstimmen.

Die Herstellung der Emulsion erfolgte kurz folgendermaßen: Auf 2 Teile Öl kommen ca. 1 Teil Gummi und 1,5 Teile Wasser, und zwar in der Reihenfolge, daß man zu dem Öl in einer Reibschale die entsprechende Menge Gummi gibt und das Gemisch mit einem Pistill innig zusammen reibt. Ist das erreicht, so setzt man die berechnete Menge Wasser zu und mischt abermals so lange, bis das für eine gelungene Emulsion typische Knacken auftritt. Nun kann man nach Belieben nach und nach mit Wasser verdünnen, ohne daß eine Entmischung zu befürchten wäre, und man erhält eine milchweiße, je nach dem Wasserzusatz mehr oder weniger zähe Flüssigkeit.

Zuerst wurde untersucht eine Emulsion, hergestellt aus: 5 Teilen Rizinusöl + 4 Teilen Gummi + 91 Teilen Wasser.

Ihre Durchflußzeit[1]) betrug 180,88″, ihr spezifisches Gewicht war 1,0097. Als Vergleichsflüssigkeiten dienten Lösungen von Gummi in Wasser von nachstehender Konzentration:

Lösung I: 4 Teile Gummi + 96 Teile Wasser

Durchflußzeit = 172,8″

Spezifisches Gewicht = 1,0118

η bez. auf Wasser = 1 = 2,606

[1]) Sämtliche in Folgendem geschilderte Versuche wurden bei 25° ausgeführt in einer Reibungsröhre mit Durchflußzeit für 2 ccm Wasser = 67,5″ ohne Druck.

Lösung II: 4 Teile Gummi + 91 Teile Wasser

Durchflußzeit = 175,6"

Spezifisches Gewicht = 1,0119

η bez. auf Wasser = 1 = 2,646.

Daraus ließen sich folgende Werte für die relative innere Reibung der Emulsion berechnen:

A. bezogen auf Gummilösung I

$\eta = 1{,}0446$

B. bezogen auf Gummilösung II

$\eta = 1{,}0278$

Letzterer Wert läßt sich unter der Voraussetzung, daß die innere Reibung innerhalb dieser Grenzen eine lineare Funktion der Konzentration ist, durch Multiplikation mit $\frac{10}{9{,}5}$ auf eine $4\,\%$ige Gummilösung umrechnen und man erhält dann

$\eta = 1{,}0555.$

Nun lassen sich die unter A und B erhaltenen Werte auf Wasser = 1 als Vergleichsflüssigkeit umrechnen nach der Formel

$$\eta_w = \eta_g \times \eta,$$

wo η_w den Wert der inneren Reibung der Emulsion bezogen auf Wasser = 1,

η_g den Wert der inneren Reibung der entsprechenden Gummilösung bezogen auf Wasser = 1,

η den Wert der inneren Reibung der Emulsion bezogen auf die entsprechende Gummilösung

vorstellen.

Man erhält nun für

A. $\eta_w = 1{,}0446 \times 2{,}606$

$= 2{,}7222$

und für

B. $\eta_w = 1{,}0278 \times 2{,}646$

$= 2{,}7195,$

zwei Werte, welche innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

Beide Werte unterscheiden sich aber ein wenig von den Werten der inneren Reibung der betreffenden Gummilösungen ohne den Zusatz von Rizinusöl, und zwar tritt eine Erhöhung ein

im ersten Falle um 4,2 %,
im zweiten Falle um 2,62 %,

ein Zeichen, daß die Emulsion des Rizinusöles nicht ohne Einfluß geblieben ist.

Beim zweiten Versuche handelte es sich um eine Emulsion aus 10 g Rizinusöl + 4 g Gummi + 86 g Wasser:

Durchflußzeit = 213,95"
Spezifisches Gewicht = 1,0072.

Schon bei diesen Messungen zeigte sich der leidige Umstand, daß die Emulsion vermöge ihrer Zähigkeit in der Kugel oberhalb der Kapillare teilweise hängen blieb, was natürlich großen Einfluß auf die Durchflußzeit hatte. Es mußte deshalb immer nach zwei Messungen die Röhre gereinigt und eine neue Probe genommen werden.

Als Vergleichsflüssigkeiten wurden in diesem Falle benutzt:

Lösung I: 4 Teile Gummi + 96 Teile Wasser
Spezifisches Gewicht = 1,0118
Durchflußzeit = 172,8"
η bez. auf Wasser = 1 = 2,606.

Lösung II: 4 Teile Gummi + 86 Teile Wasser
Spezifisches Gewicht = 1,012
Durchflußzeit = 178,5"
η bez. auf Wasser = 1 = 2,692.

Als Werte für die relative innere Reibung der Emulsion ergaben sich dann folgende:

A. Bezogen auf Gummilösung I
η = 1,2325
B. Bezogen auf Gummilösung II
η = 1,1929.

Durch Multiplikation mit $\frac{10}{9}$[1]) läßt sich der letzte Wert auch auf eine 4 %ige Gummilösung umrechnen, und man erhält folgenden Wert:

$$\eta = 1{,}325.$$

Rechnet man nun die Werte für η, die unter A und B erhalten wurden, nach der oben angeführten Formel auf Wasser als Vergleichsflüssigkeit um, so ergibt sich für

$$\text{A: } \eta_w = 1{,}2315 \times 2{,}606 = 3{,}209$$

und für

$$\text{B: } \eta_w = 1{,}1929 \times 2{,}692 = 3{,}211.$$

Diese zwei Werte für die relative innere Reibung der Emulsion bezogen auf Wasser = 1, zeigen nun schon eine erhebliche Verschiedenheit im Vergleich mit der entsprechenden Gummilösung ohne Zugabe von Rizinusöl, und zwar

im ersten Falle um 22,98 % und
im zweiten Falle um 19,31 %,

woraus sich ergibt, daß in einer 10 %igen Emulsion das Rizinusöl auf den Koeffizienten der inneren Reibung schon einen bedeutenden Einfluß ausübt und zwar, indem es ihn erhöht.

Zum Schluß wurde noch eine Emulsion untersucht, die bestand aus 20 Teilen Rizinusöl, 8 Teilen Gummi und 72 Teilen Wasser. Ihre Durchflußzeit war = 749,15", ihr spezifisches Gewicht = 1,020.

Noch mehr als bei der 10 %igen Emulsion störte hier die zähe Konsistenz die Genauigkeit der Messungen.

Als Vergleichsflüssigkeit diente eine Lösung von 8 Teilen Gummi in 72 Teilen Wasser mit Durchflußzeit = 207,4", spezifischem Gewicht = 1,039 und η bezogen auf Wasser = 1 = 3,299. Die relative innere Reibung der Emulsion, bezogen auf diese Lösung = 1, ist

$$\eta = 3{,}546.$$

---

[1]) Vergl. S. 30.

Durch Multiplikation mit $\frac{10}{8}\,\frac{4}{5}$ [1]) kommt man dann auf den entsprechenden Wert, den man erhalten würde, wenn eine 8 %ige Gummilösung als Vergleichsflüssigkeit gewählt würde, nämlich

$$\eta = 4{,}4325.$$

Beziehen wir nun diese Werte auf Wasser = 1, so ergibt sich wie oben

$$\text{A: } \eta_w = 3{,}546 \times 3{,}299 = 11{,}698.$$

$$\text{B: } \eta_w = 4{,}4325 \times 3{,}098 \text{ (berechnet)} = 13{,}47.$$

Es resultiert also eine Zunahme der relativen inneren Reibung bei Zusatz von 20 % Rizinusöl

im ersten Falle um 35,46 %
im zweiten Falle um 44,3 %.

Man sieht hieraus, daß bei einer Emulsion, (hergestellt mit Hilfe von kolloidaler Gummilösung), eines Öles in Wasser der Wert der inneren Reibung von Anfang an mit dem Gehalt an Öl zunimmt, während bei einer Suspension eines Öles in Wasser der Wert der inneren Reibung bis zu 10 % Ölgehalt nicht zugenommen hat.

Weitere Messungen wurden durch die Zähigkeit höherprozentiger Emulsionen derart erschwert, daß genaue Resultate nicht erzielt werden konnten.

Zur besseren Übersicht über die Zunahme der inneren Reibung der Emulsionen (bezogen auf Wasser = 1), bei steigendem Ölgehalt, diene ein Diagramm (Nr. XXII). In diesem sind die Werte für die innere Reibung auf der Ordinate, und der Prozentgehalt an Öl auf der Abszisse aufgetragen. Als Ausgangspunkt ist die relative innere Reibung einer 4 %igen Gummilösung bezogen auf Wassser = 1 gewählt, (η = 2,606 bez. auf Wasser = 1). Es konnte in der Kurve bei den untersuchten Konzentrationen ein Inflexionspunkt nicht konstatiert werden, doch ist der Verlauf der Kurve derart, daß man daraus ent-

[1]) Vergl. Seiten 30 und 32.

nehmen kann, daß von einer größeren Konzentration an die Zähigkeit der Emulsion oder Suspension bedeutend wachsen muß, was man ja auch ohne weiteres aus ihrer dickflüssigen Konsistenz schließen kann. - Bei Gegenwart eines kolloidalen Stoffes (Gummi) tritt der Einfluß der Suspension auf die innere Reibung bereits im Gebiete der niedrigen Konzentration deutlich zu Tage. Der Grund hierfür mag auf der feineren Verteilung des Öles, welche sich hier in gewissem Grade einer kolloidalen Suspension schon mehr nähert, beruhen.

4. Die relative innere Reibung des Chloroforms.

Ein Beitrag zur Bestimmung von Flüssigkeiten mit hohem spezifischem Gewicht bei relativ geringer Viskosität.

Bekanntermaßen gilt das Poiseuillesche Gesetz zur Bestimmung der inneren Reibung genau genommen nur für den Fall, daß die auf die Flüssigkeit wirkende Kraft durch die Zähigkeit vollständig verbraucht wird, mit anderen Worten, daß die Flüssigkeit ohne erhebliche Geschwindigkeit die Kapillare verläßt. So wird z. B. der bei Vernachlässigung dieser Bedingung in Frage kommende Fehler für Wasser von Ostwald-Luther[1]) auf 0,6 % angegeben, wenn man das Wasser bei einer Niveaudifferenz von 10 cm durch eine 10 cm lange Kapillare von 0,5 mm Durchmesser strömen läßt.

Dieser Fehler muß sich naturgemäß bedeutend vergrößern, wenn es sich um Flüssigkeiten handelt, die bei einem hohen spezifischen Gewicht eine verhältnismäßig geringe innere Reibung haben, denn er ist abhängig von dem Quotienten $\frac{d^2}{\eta}$, wo d das spezifische Gewicht, und η die innere Reibung der betreffenden Flüssigkeit bedeutet. Demgemäß findet man für derartige Flüssigkeiten zu hohe Werte für die innere Reibung.

Beck[2]) hat deshalb vorgeschlagen, bei derartigen Messungen die Flüssigkeit gegen einen Druck ausfließen zu lassen, und in der letzten Zeit entstandene Kontroverse,[3]) zu denen die für

[1]) Ostwald-Luther, Physiko-chem. Messungen (1902), S. 260.

[2]) Ztschr. f. phys. Chem. **48,** (1904), S. 650.

[3]) Heubner, Archiv f. exper. Path. u. Pharm., Bd. **53,** Seite 280. Anmerkung: Die bei abnehmender Kapillarenweite abnehmende innere

die relative innere Reibung von Chloroform zu hoch angegebenen Werte Veranlassung gaben, bestimmten mich, die innere Reibung von Chloroform nach dem von Beck empfohlenen Verfahren zu prüfen.

Bei Anstellung der Messungen bediente ich mich einer Anzahl von Kapillaren, welche in bezug auf ihre Durchflußzeiten für dieselbe Flüssigkeitsmenge sich von einander unterschieden, und welche in bezug auf ihre Dimensionen mit denen, welche Heubner benützte, vergleichbar waren.

Die Röhren V und VI wurden entgegen der Ostwaldschen Vorschrift[1]) übertrieben weit gewählt, um den Unterschied deutlicher zu machen.

Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 25° ausgeführt und bezogen:

1. auf Wasser von $25^0 = 1$
2. auf 96%igen Alkohol von $25^0 = 1$.

Als Durchflußzeiten in den verschiedenen Röhren verhalten sich, wenn man die Durchflußzeit des Wassers mit t_w, die des Alkohols mit t_a und die des Chloroforms mit t_c bezeichnet, für

Röhre	I:	$t_w = 1417{,}93''$
		$t_a = 2510{,}20''$
		$t_c = 570{,}04''$
„	II:	$t_w = 119{,}4''$
		$t_a = 211{,}3''$
		$t_c = 48{,}74''$
„	III:	$t_w = 110{,}32''$
		$t_a = 196{,}15''$
		$t_c = 45{,}4''$
„	IV:	$t_w = 84{,}12''$
		$t_a = 148{,}57''$
		$t_c = 34{,}3''$

Reibung von Chloroform gab Heubner (l. c.) Veranlassung, einen direkten Einfluß der Gefäßwand auf die Flüssigkeit anzunehmen, während Beck und Hirsch (Archiv f. exper. Path. und Pharm., Bd. **54**, S. 66 ff.) diese Erscheinung auf die Versuchsbedingungen zurückführten.

[1]) Ostwald-Luther, Physiko chem. Messungen (1902), S. 260.

Röhre V: $t_w = 18{,}63$[1])
$t_a = 33{,}8''$
$t_c = 8{,}8''$
„ VI: $t_w = 15{,}42''$
$t_a = 27{,}09''$
$t_c = 7{,}3''$.

Entsprechend diesen Durchflußzeiten erheben sich die Werte für die relative innere Reibung von Chloroform:

1. bezogen auf Wasser = 1 für:

Röhre I: $\eta = 0{,}6007$
„ II: $\eta = 0{,}6103$
„ III: $\eta = 0{,}6150$
„ IV: $\eta = 0{,}6091$
„ V: $\eta = 0{,}6943$
„ VI: $\eta = 0{,}7100$

2. bezogen auf Alkohol = 1 für:

Röhre I: $\eta = 0{,}4163$
„ II: $\eta = 0{,}4233$
„ III: $\eta = 0{,}4247$
„ IV: $\eta = 0{,}4240$
„ V: $\eta = 0{,}4817$
„ VI: $\eta = 0{,}4961$.

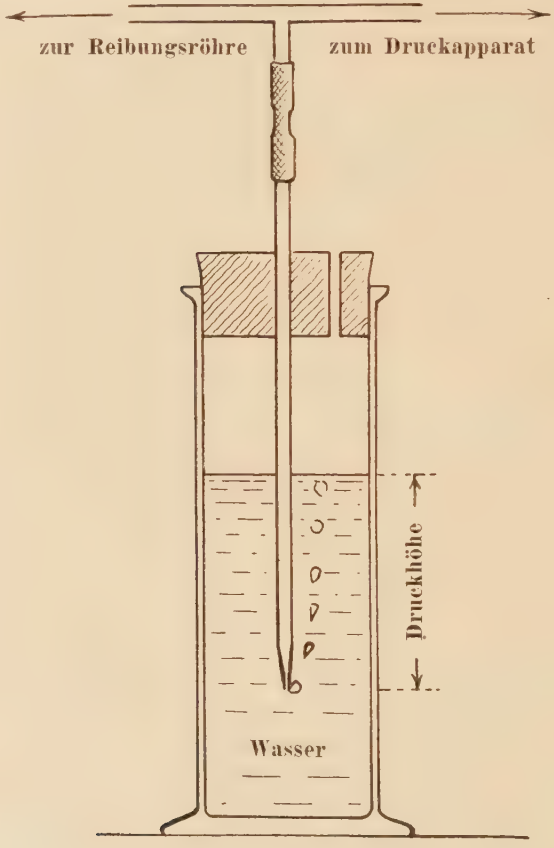
Aus diesen Werten ist ohne weiteres ersichtlich, daß mit zunehmender Kapillarenweite auch der Wert für die Konstante der inneren Reibung zunimmt.

Um nun bei den weiten Kapillaren die Durchflußzeit zu vergrößern, und damit auch die Wirkung der Gravitation zu neutralisieren, wurde nach dem von Beck[2]) empfohlenen Verfahren zur Erleichterung der Messung sehr rasch ausfließender Substanzen, den verschiedenen Flüssigkeiten ein bestimmter Druck entgegengesetzt.

Zu diesem Zweck wurde der Drukapparat von Beck und Hirsch[3]) an die weite Öffnung der Reibungsröhre dicht schließend

[1]) Dieser Wert wurde berechnet.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **48** (1904), S. 643.
[3]) Ebenda **48** (1904), S. 643.

angeschlossen und in dem Manometer auf bekannte Weise ein so hoher Druck hergestellt, daß die Substanz eben noch aus der Kugel oberhalb der Kapillare ausfloß. Die einzelnen angewandten



Figur 1.

Drucke setzt man am zweckmäßigsten in das Verhältnis der spezifischen Gewichte der zu messenden Substanzen, da sie dann bei der Berechnung nicht berücksichtigt zu werden brauchen. Da fortwährend Schwankungen der Zimmertemperatur die Genauigkeit der Messungen erheblich beeinträchtigten, wurde zwischen den Druckapparat und die Reibungsröhre ein mit

Wasser gefülltes zylindrisches Glasgefäß eingeschaltet, in welchem eine Glasröhre, entsprechend der Niveaudifferenz des Wassers, im Manometer so tief eingetaucht war, daß bei entstehendem Überdruck die überschüssige Luft durch diese Röhre entweichen konnte. Auf diese Weise ließ sich der Druck genügend konstant halten. (Vergl. Figur Nr. 1.)[1])

Es ergaben sich nun folgende Durchflußzeiten für:

Röhre IV: $t_{(a)} = 265''$ bei 55 mm Gegendruck
$t_{(c)} = 60{,}14''$ bei 100,9 mm „

„ VI: $t_{(a)} = 457{,}02''$ bei 45 mm „
$t_{(c)} = 152{,}2''$ bei 82 mm „

Die entsprechenden Werte für die relative innere Reibung sind dann:

1. bezogen auf Alkohol = 1:

in Röhre IV: $\eta = 0{,}4175$
„ „ V: $\eta = 0{,}439$
„ „ VI: $\eta = 0{,}451$:

2. umgerechnet auf Wasser = 1 durch Multiplikation mit 1,44 (η von Alkohol bezogen auf Wasser = 1) für:

Röhre IV: $\eta = 0{,}6012$
„ V: $\eta = 0{,}632$ [1])
„ VI: $\eta = 0{,}649$.

Das Ergebnis dieser Methode ist nun folgendes. (Der besseren Übersicht halber sind die erhaltenen Resultate in den Tabellen Nr. VI und VII zusammengestellt).

---

[1]) Die Empfindlichkeit der Reguliervorrichtung wird noch erhöht, wenn man statt Wasser eine leichter bewegliche Flüssigkeit, z. B. Äther, verwendet.

[1]) Die Werte für Röhre V mußten berechnet werden, da dieselbe im Laufe der letzten Versuche zerbrach. Alle anderen Werte jedoch beruhen auf direkten Messungen.

Tabelle VI.

Röhre		I	II	III	IV	V	VI
Absolute Durchflußzeit von	H_2O	1417,93″	119,4″	330,96″	67,30″	*121,09″	123,36
	C_2H_5OH	2510,20″	211,30″	588,46″	118,86″	217,69″	216,73″
	$CHCl_3$	570,04″	48,74″	136,20″	27,43″	57,15″	58,60″
Durchflußzeit berechnet pro ccm oberen Kugelinhalt für	H_2O	1417,93″	119,4″	110,32″	84,12″	*18,63″	15,42″
	C_2H_5OH	2510,20″	211,30″	196,15″	148,57″	33,48″	27,09″
	$CHCl_3$	570,04″	48,74″	45,4″	34,30″	8,8″	7,3″
Relative innere Reibung für	$CHCl_3$ bez. auf H_2O 1	0,6007	0,6103	0,6150	0,6091	*0,6943	0,7109
	$CHCl_3$ bez. auf C_2H_5OH 1	0,4163	0,4233	0,4247	0,4236	0,4817	0,4961
	C_2H_5OH bez. auf H_2O = 1	1,441	0,440	1,448	1,440	*1,400	1,431

Durchflußzeiten und relative innere Reibung von Chloroform bezogen: 1. auf H_2O von 25° = 1, 2. auf C_2H_5OH von 25° = 1, sowie relative innere Reibung von C_2H_5OH bezogen auf H_2O von 25° = 1.

* Bedeutet: berechneter Wert.

Tabelle VII.

	Röhre	IV	V	VI
Durchflußzeit für	C_2H_5OH	265″ bei 55 mm Gegendruck	—	457,02″ bei 45 mm Gegendruck
	$CHCl_3$	60,14″ bei 100,9 mm Gegendruck	—	152,2″ bei 82 mm Gegendruck
Relative innere Reibung von	$CHCl_3$ bez. auf $H_2O = 1$	0,6012	*0,632	0,649
	$CHCl_3$ bez. auf $C_2H_5OH = 1$	0,417	*0,439	0,451

Durchflußzeiten und relative innere Reibung für Chloroform bezogen: 1. auf H_2O von $25^0 = 1$, 2. auf C_2H_5OH von $25^0 = 1$, gemessen unter Anwendung von Gegendruck.

Spezifisches Gewicht von H_2O bei $25^0 = 0{,}99707$
„ „ „ C_2H_5OH „ $25^0 = 0{,}812$
„ „ „ $CHCl_3$ „ $25^0 = 1{,}490$.

* Bedeutet: berechneter Wert.

Bei Röhre IV wurde im Vergleich zu Röhre I mit der engsten Kapillare, also auch dem genauesten Resultat, der Fehler von 1,4 % auf 0,083 % herabgedrückt; bei Röhre V von 15,58 % auf 5,21 % und bei Röhre VI von 18,19 % auf 8,04 %, wenn man die Messungen auf Wasser = 1 bezog. Bezieht man aber die innere Reibung des Chloroforms auf Alkohol = 1, so findet man folgende Erniedrigungen des Fehlers:

bei Röhre IV von 1,75 % auf 0,23 %
„ „ V „ 15,71 % „ 4,45 %
„ „ VI „ 19,16 % „ 8,33 %.

Daraus geht hervor, daß man durch Hemmung der Durchflußgeschwindigkeit den Fehler, der sich bei sehr weiten Kapillaren zeigt, bedeutend verringern und den, der bei Verwendung von mittleren Kapillaren in Frage kommt, nahezu, jedenfalls aber

innerhalb der erlaubten Fehlergrenze aufheben kann. Desgleichen ist zu ersehen, daß ein direkter Einfluß der Röhrenwand auf die Flüssigkeit, wie Heubner[1]) seinen Versuchen entnehmen zu müssen glaubte, für die Abweichung nicht in Frage kommt, daß diese vielmehr vollständig aus dem bei der raschen Durchflußzeit vermehrt zur Geltung kommenden Einfluß der Gravitation des spezifisch schweren und relativ gering viskösen Chloroforms sich erklären läßt. Denn bei Neutralisation der Gravitation mit Hilfe von Gegendruck verschwindet der Fehler.

Wie man aus den Tabellen Nr. VIII und IX ersieht, sind die Unterschiede der von mir gefundenen Werte für das Verhältnis der Durchflußzeiten von Alkohol : Chloroform und Wasser : Chlorofom, kleiner als die von Heubner gefundenen.[2]) So differieren z. B. die zwei engsten Kapillaren für das Verhältnis Alkohol zu Chloroform bei Heubner um 27,6 %, bei mir um 6,82 %, und für das Verhältnis Wasser zu Chloroform bei Heubner um 15,7 %, bei mir nur um 3,75 %.

Beck und Hirsch[3]) haben nun darauf hingewiesen, daß durch Verdunstung des Chloroforms bei der langen Versuchsdauer die Abweichung größer werden könnte.

Durch Verdunstenlassen von Chloroform in Gefäßen, die dem oberen Teil eines Reibungsapparates nachgebildet waren, habe ich mich davon überzeugt, daß selbst bei sehr langer Dauer normaler Weise durch Verdunstung der Fehler einige Zehntelprozent nicht übersteigt, und er ist von mir infolgedessen auch nicht berücksichtigt worden.

Wie aus den Tabellen Nr. VI—IX hervorgeht, ist der Einfluß auf das Verhältnis der inneren Reibung Alkohol : Wasser so unbedeutend, daß er bei relativen Messungen vernachlässigt werden kann.

---

[1]) l. c.

[2]) Die Dimensionen der beiderseits verwendeten Apparate müssen aber in bezug auf ihren wesentlichen Punkt, die Weite der Kapillaren, vergleichbar sein, wenn man bedenkt, daß — ceteris paribus — bei Verdoppelung der Kapillarenweite die Ausflußgeschwindigkeit 16mal größer werden muß.

[3]) Beck und Hirsch, l. c.

Tabelle VIII.

Glaskapillaren Nr.	Ausflußzeit desselben Volumens in Sekunden			Verhältnis der Ausflußzeiten in Prozenten ausgedrückt		
	Chloroform	Wasser	Alkohol	Alk. : Chl.	W. : Chl.	Alk. : W.
I	7,6	15,4	23,5	309,2	202,6	152,6
II	34,9	82,0	129,9	372,2	235,0	158,4
III	44,6	107,7	168,7	378,3	241,5	156,7
VI	147,5	363,9	567,7	384,9	246,7	156,0
V	1228,3	3222,5	5066,5	412,5	262,4	157,2

Tabelle der von Heubner gefundenen Werte.

Tabelle IX.

Röhre Nr.	Ausflußzeit desselben Volumens in Sekunden			Verhältnis der Ausflußzeiten in Prozenten ausgedrückt		
	Chloroform	Wasser	Alkohol	Alk. : Chl.	W. : Chl	Alk. : W.
VI	7,30	15,42	27,09	371,1	211,23	175,68
V	8,80	18,63	33,48	380,46	211,70	175,62
IV	34,30	84,12	148,57	433,15	245,25	175,80
III	45,40	110,32	196,15	430,05	242,98	177,81
II	48,74	119,4	211,30	433,53	244,97	176,97
I	570,04	1417,93	2510,20	440,35	248,72	177,04

Tabelle der von mir gefundenen Werte.

Arrangiert analog der Heubnerschen Tabelle zum besseren Vergleich.[1])

[1]) Beim Vergleichen der mit Alkohol erhaltenen Werte ist zu berücksichtigen, daß die Alkoholsorten verschieden sind. Ich benützte 96 % igen Alkohol.

Nun muß man zum Schluß noch in Betracht ziehen, daß in der Praxis bei Untersuchungen von Flüssigkeiten mit geringer innerer Reibung Kapillaren wie die von Röhren Nr. V und VI, die hier einzig und allein nur zwecks deutlicherer Demonstration zur Verwendung kamen, aus Rücksicht auf die Genauigkeit der Messung überhaupt nicht genommen werden dürfen. Es ist uns also durch diese Methode der Messung unter Anwendung von Gegendruck ein Hilfsmittel an die Hand gegeben die Genauigkeit von Reibungsbestimmungen zu erhöhen, ohne allzuenge Kapillaren verwenden zu müssen. Denn die ganz engen Kapillaren, wie z. B. die bei diesen Messungen verwendete Kapillare Nr. I, haben, wenn sie auch die genauesten Messungen ermöglichen, den großen Nachteil, daß sie sich durch unvermeidliche, dem Auge oft kaum sichtbare Verunreinigungen der zu untersuchenden Substanz (wie z. B. Filterhärchen usw.) sehr leicht verstopfen und so die Messung sehr erschweren, wenn nicht überhaupt unmöglich machen.

II. Teil.

Über Umwandlungspunkte fester Phasen und über eine Methode zur Beobachtung derselben.

1. Versuchsanordnung.

Schon seit längerer Zeit kennt man bei verschiedenen Substanzen sogenannte Umwandlungspunkte in der festen Phase.

So ist z. B. im besonderen die Umwandlung des Kampheroxims zuerst von Pope[1]) beobachtet worden. Er stellte den Übergang der regulären vollständig durchscheinenden α-Form in eine weiße, undurchscheinende β-Form mit Hilfe des Mikroskops fest. Auch nahm er zwischen gekreuzten Nicols die Entstehung der doppelbrechenden β-Form aus der regulären α-Form durch das Auftreten der Farben wahr.

Dann empfiehlt Adriani[2]) zur Bestimmung des Umwandlungspunktes das Dilatometer, mit dessen Hilfe er bei dem Übergang der stabilen β-Form in die metastabile α-Form desselben Oxims eine beträchtliche Volumzunahme konstatiert.

Auch Rothmund[3]) hat mit Hilfe der thermometrischen Methode[4]) bei Abkühlung der Substanz im Beckmannschen Gefrierpunktsapparat aus einer infolge der freiwerdenden Umwandlungswärme auftretenden Verzögerung oder sogar Temperatursteigerung, den Temperaturpunkt bestimmt, bei welchem sich die stabile Modifikation des dimorphen Tetrabromkohlenstoffes in die labile umwandelt.

---

[1]) S. Forster, Journ. Chem. Soc. **71**, 1049 (1897).

[2]) J. H. Adriani, Systeme optischer Antipoden, Ztschr. f. phys. Chem **33**, S. 472. (1900.)

[3]) V. Rothmund, Über die Umwandlungspunkte einer festen Lösung. Ztschr. f. phys. Chem. **24**, S. 712ff. (1897.)

[4]) Van t'Hoff und Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, S. 188. Amsterdam und Leipzig 1896.

Ebenso empfiehlt Schenk[1]) ein Messungsverfahren im Beckmannschen Gefrierpunktsapparat.

Ich habe nun versucht, ebenfalls mit Hilfe der thermometrischen Methode auf einfacherem Wege durch Einschmelzen des Thermometers in die Substanz in einem gewöhnlichen Reagensrohr, aus der Beobachtung der Wärmetönung Aufschluß zu erhalten über eventuelle innere Vorgänge beim Erstarren resp. Abkühlen von Körpern mit zwei verschiedenen Schmelzpunkten.

Diese Methode (das Thermometer war in Zehntelgrade geteilt) ergab jetzt keine genauen Resultate, dagegen wurde folgende Beobachtung gemacht.

Brachte man die zu untersuchende Substanz, nachdem sie in einem Reagensrohr geschmolzen und wieder erstarrt war, in ein Bad, dessen Temperatur naturgemäß die Schmelztemperatur der Substanz nicht übersteigen darf, so zeigte sich beim allmählichen Heruntergehen mit der Temperatur des Bades eine augenfällige Veränderung in der Struktur der Substanz.

Während bei einer Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes die Wände des die Substanz umschließenden Glases vollständig mit Kristallen beschlagen (Fig. II) erschienen, löste sich beim allmählichen Abkühlen dieser Beschlag, oft unter deutlichem Knacken und Knistern von den Glaswänden los (Fig. III).

Beim genaueren Verfolgen dieser Erscheinung stellte sich heraus, daß es einen Temperaturpunkt gibt, oberhalb dessen der Beschlag und unterhalb dessen die Loslösung der Substanz von den Glaswänden erfolgt. Ferner wurde dieses Verhalten nicht nur bei Körpern mit zwei verschiedenen Schmelzpunkten beobachtet, sondern auch bei solchen, die nur einen Schmelzpunkt aufzuweisen haben, und eine große Anzahl von Versuchen hat ergeben, daß diese Eigentümlichkeit der Struktur-

[1]) Rud. Schenk, Über eine Methode zur Ermittelung des Umwandlungspunktes monotrop-dimorpher Körper. Ztschr. f. phys. Chem. **33**, S. 449. (1900.)

änderung sich in obiger Weise nicht nur bei vielen organischen, sondern auch bei anorganischen Stoffen zu erkennen gibt, wenngleich die Untersuchung letzterer infolge des meist sehr hohen Schmelzpunktes dieser Substanzen nur in sehr beschränktem Maße zur Ausführung kommen konnte.

Figur II.

Figur III.

Bei den folgenden Versuchen wurde auch, aufmerksam gemacht durch die Beobachtungen von Trautz[1]), der bei vielen Stoffen das Auftreten einer Leuchterscheinung bei Umwandlungen nachgewiesen hat, hierauf Rücksicht genommen. Es konnte jedoch bei keiner der untersuchten Substanzen bei ihrem Umwandlungspunkt eine derartige Erscheinung wahrgenommen werden.

[1]) Trautz, Über Luminiszenzerscheinungen, Ztschr. f. Elektrochemie **10,** 593ff. (1904) und Studien über Chemiluminiszenz, Ztschr. f. phys. Chem. **93,** 1ff. (1905).

2. Prüfung verschiedener Substanzen und Mischungen.

Untersucht wurden nachfolgende Substanzen:

A. 1. Schwefel.
2. Wasser.
3. Benzophenon.
4. a) β-meta-Nitrobenzaldoxim,
b) α-meta-Nitrobenzaldoxim.
5. p-Dibrombenzol,
6. p-Dichlorbenzol,
7. p-Toluidin,
8. α-Naphtol,
9. α-Naphtylamin,
10. Phenol.

B. Gemische von
1. p-Dibrombenzol + p-Dichlorbenzol,
2. p-Toluidin + α-Naphtol.

C. 1. $\left.\begin{matrix}\alpha\text{-}\\ \alpha_1\text{-}\end{matrix}\right\}$ Anisaldoxim.
2. $\left.\begin{matrix}\alpha\text{-}\\ \alpha_1\text{-}\end{matrix}\right\}$ Benzaldoxim.

A.

1. Schwefel.

Ich untersuchte Schwefel, um die Methode zu prüfen in bezug auf den Übergang

$$S_{\text{rhomb.}} \rightleftarrows S_{\text{monokl.}}$$

Der Schwefel hat schon sehr oft Veranlassung gegeben zur Untersuchung seiner verschiedenen Modifikationen und der

damit verbundenen Verschiedenheit seiner Schmelzpunkte. Die bekanntesten Formen sind: der rhombische S mit Smp. 115°, der monokline S mit Smp. 120°. Als Umwandlungspunkt des rhombischen Schwefels in den monoklinen Schwefel wird 95,5° angegeben.[1]) d. h. unterhalb 95,5° ist die rhombische Form stabil, während sie über 95,5° labil ist und sich allmählich in die monokline Form umwandelt.

Um rhombischen Schwefel zu erhalten, wurde die zu untersuchende Probe jeweils aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert: die so erhaltenen Kristalle zeigten einen reinen Schmelzpunkt bei 114—115°.

Die zu untersuchende Menge wurde dann, da der Inhalt eines gewöhnlichen Reagensrohres zu lange Zeit zum Schmelzen erforderte, in einem unten zu einer 4—5 mm weiten Röhre ausgezogenen Reagensglase bei ca. 116° geschmolzen, was immerhin noch ungefähr 2½ Stunden in Anspruch nahm. Die Schmelze wurde mit einem rhombischen Kristall geimpft und in Wasser von ca. 23° abgekühlt.

Dabei zeigte sich:

in 23° vollständige Loslösung von den Gefäßwänden,
„ 30° dasselbe,
„ 40° „
„ 50° „
„ 60° „
„ 70° „
„ 80° „
„ 90° „
„ 95° ganz geringe Spuren eines Beschlags,
„ 96° deutlicher, ziemlich rasch zunehmender Beschlag.
„ 100° Beschlag nahezu vollständig,
„ 102° Beschlag vollständig,
„ 115° dasselbe, Substanz schmilzt noch nicht,
„ 119° „
„ 120—121° Beginn der Schmelze.

---

[1]) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen. 1905.

Die Steigerung der Erwärmung wurde derart geregelt, daß die Temperatur von ca. 45 Sekunden zu 45 Sekunden um 1° zunahm. (Normalthermometer in halbe Grade geteilt.)

Dieser Versuch wurde mit neuen Proben des öfteren wiederholt und jedesmal dasselbe Resultat erhalten.

Der Umwandlungspunkt liegt also zwischen 95—96°, und der Schwefel hat sich in die monokline Form umgewandelt.

Dies darf als Beweis dafür gelten, daß der bekannte Umwandlungspunkt Schwefel rhombisch — Schwefel monoklin sich nach der beschriebenen sehr einfachen Methode scharf nachweisen läßt.

2. Wasser.

Anschließend hieran untersuchte ich Wasser. Dieser Versuch findet jedoch hier nur der Vollständigkeit halber Erwähnung, da er nicht eingehender behandelt worden ist, weil ähnliche Untersuchungen mit Wasser schon früher auf andere Art und von anderer Seite[1]) angestellt worden sind. Er verdient aber dennoch insofern Beachtung, weil sich hier die Änderung der Struktur nicht nur für das Auge, sondern auch für das Ohr bemerkbar macht, und sich für Demonstrationszwecke sehr eignet.

In einem Reagensglase wurden ca. 20 ccm Wasser in eine Kältemischung von ungefähr — 76° (Kohlensäureschnee und Äther) gebracht. Das Wasser begann allmählich zu gefrieren, und das Eis hatte die ganzen Wände mit milchiger Farbe beschlagen. Nach einiger Zeit trat unter deutlich hörbarem Knacken eine Veränderung ein, welche zur Folge hatte, daß sich das Eis von den Wänden loslöste und durchsichtiger wurde. Nachdem einige Zeit nichts zu sehen oder zu hören gewesen war, begann das Knacken wieder und zwar so laut, daß es den Eindruck erweckte, als sei das Glas gesprungen. Der Grund war vermutlich eine zweite Umwandlung. Die-

[1]) Tammann, Annalen der Physik Bd. **2**, S. 25 (1900).

selben Wahrnehmungen wurden in umgekehrter Reihenfolge beim allmählichen Erwärmen gemacht.

Die Umwandlungstemperaturen wurden hier nicht gemessen.

3. Benzophenon

Smp. 48—48,5°.

Geschmolzen bei 50° und in Wasser von 8° abgekühlt, zeigte sich vollständige Loslösung von den Glaswänden.

Erwärmt auf 10° keine Veränderung
„ „ 12° „ „
„ „ 14° „ „
„ „ 16° „ „
„ „ 20° „ „
„ „ 23° „ „
„ „ 25° „ „
„ „ 28° Beginn des Beschlags
„ „ 29° vollständiger Beschlag
„ „ 30° „ „
Abgekühlt auf 29° „ „
„ „ 28,5° „ „
„ „ 28° Beginn der Loslösung bei ca. 28,3°.

Es liegt folglich der Punkt der Strukturänderung bei 28—28,5°, ganz in der Nähe des Schmelzpunktes der niederschmelzenden metastabilen Modifikationen (ca. 27°). Leider gelang es nicht, diese zu erhalten, um einen Kontrollversuch anzustellen.

4. a) β-m-Nitrobenzaldoxim

Smp. 121°.

Rasch geschmolzen bei 123° und abgekühlt. In 0° Loslösung von den Glaswänden.

Erwärmt auf 24° keine Veränderung
„ „ 30° „ „
„ „ 35° „ „

Erwärmt auf 40° keine Veränderung
„ „ 45° „ „
„ „ 50° „ „
„ „ 55° „ „
„ „ 60° „ „
„ „ 65° „ „
„ „ 70° „ „
„ „ 75° „ „
„ „ 80° die Glaswände beginnen sich mit Kristallen zu beschlagen
„ „ 85° Zunahme des Beschlags
„ „ 90° vollständiger Beschlag bei 88°
„ „ 110° „ „
„ „ 120° Beginn der Schmelze bei 116,5°.

Ergebnis. Der Umwandlungspunkt liegt bei ca. 80°, und das β-Oxim hat sich in das α-Oxim (Smp. 115—116°) umgelagert.

Um ganz sicher zu gehen ob auch in der Tat eine Umlagerung des β-Oxims in das α-Oxim stattgefunden hatte, wurde die Isocyanatreaktion zu Rate gezogen, und es zeigte sich, daß nach Zusatz von Phenylisocyanat zu einer in absolutem Äther gelösten Probe des fraglichen Oxims nach Verdunsten des Äthers weiße Nadeln des Carbanilidokörpers des m-Nitrobenzaldoxims (α), zurückblieben, während bei β-Oxim sofort noch in der Lösung ein gelber Niederschlag des Carbanilidokörpers des β-m-Nitrobenzaldoxims, sich hätte bilden müssen.

Das auf diese Weise erhaltene α-Oxim wurde nach dem Schmelzen in Eis abgekühlt, und unter allmählichem Erwärmen beobachtet. Daraus ergab sich:

von 0° auf 20° erwärmt, losgelöst von den Wänden
„ 0° „ 25° „ dasselbe
„ 0° „ 30° „ „
„ 0° „ 35° „ „
„ 0° „ 40° „ „
„ 0° „ 45° „ „

„ 0° „ 50° erwärmt, losgelöst von den Wänden
„ 0° „ 55° kaum merklicher Beginn des Beschlags
„ 0° „ 65° Zunehmen des Beschlags
„ 0° „ 75° dasselbe
„ 0° „ 85° vollständig beschlagen
„ 0° „ 95° dasselbe
„ 0° „ 105° „
„ 0° „ 115° „
„ 0° „ 116° Beginn der Schmelze zwischen 116° und 117°.

Umwandlungspunkt: ca. 55°.

b) Anschließend hieran wurde das frisch dargestellte α-m-Nitrobenzaldoxim Smp. 115° untersucht. Dieses ergab folgendes Resultat.

Geschmolzen bei 117° und in Eis abgekühlt:

Bei 0° vollständige Loslösung von den Glaswänden
von 0° erwärmt auf 20° keine Veränderung
„ 0° „ „ 30° dasselbe
„ 0° „ „ 40° „
„ 0° „ „ 50° „
„ 0° „ „ 60° bei 56—57° Beginn des Beschlags.

Bei 65° unterer Teil des Glases beschlagen.
„ 75° Beschlag vollständig.
„ 78° Schmelzerscheinung am oberen Rande, zugleich schwache Loslösung von den Wänden, oben beginnend.
„ 86° es zeigen sich bewegliche Luftblasen als Zeichen beginnenden Schmelzens. Beschlag noch nicht vollständig verschwunden.
„ 93° erscheint oben und unten geschmolzen, Beschlag noch nicht ganz verschwunden.
„ 98—104° Beschlag an den Wänden nimmt wieder zu.
„ 108° die Wände sind wieder vollständig mit Beschlag bedeckt wie bei 75°.
„ 114—115° Beginn der Schmelze.

Diesen Beobachtungen nach wäre, wenn man von nicht zu vermeidenden Beobachtungsfehlern oder kleinen Verzögerungen absieht, der Umwandlungspunkt des aus dem β-Oxim mittelst Umlagerung hergestellten α-Oxims und des frisch dargestellten nahezu bei derselben Temperatur, nämlich 55° und 57°.

Der Schmelzpunkt des durch Umlagerung erhaltenen α-Oxims ist höher als der des synthetisch dargestellten, wenn auch noch nicht so hoch wie der von Goldschmidt[1]) angegebene von 117—118°. Dies läßt vermuten, daß man auf erstere Weise zu einem reineren α-Produkt kommt, als auf synthetischem Wege. Doch sind eingehendere diesbezügliche Versuche nicht angestellt worden.

5. p-Dibrombenzol

Smp. 89°.

Bei 90° geschmolzen und in Eis abgekühlt, Loslösung von den Wänden.

Erwärmt auf 20° sofortiger Beschlag
Abgekühlt auf 15° Beschlag bleibt
„ „ 13° „ „
„ „ 10° „ „
„ „ 9° Beginn der Loslösung.
„ „ 8° ganz losgelöst
„ „ 5° „ „
Erwärmt „ 7° „ „
„ „ 8,5° Beginn des Beschlags.

Umwandlungspunkt bei 8,5°.

6) p-Dichlorbenzol

Smp. 53°.

Bei 54° geschmolzen und in Eis abgekühlt, vollständige Loslösung von den Glaswänden.

[1]) Goldschmidt, B. B. **37,** I, S. 181 und **23,** II. S. 2174 u. 3319.

Erwärmt auf 20° keine Veränderung
„ „ 25° „ „
„ „ 30° „ „
„ „ 35° „ „
„ „ 40°, bei 39,5° Beginn des Beschlags.

Umwandlungspunkt bei 39,5°.

7. p-Toluidin

Smp. 45°.

Bei 46° geschmolzen und in Eis abgekühlt, vollständige Loslösung von den Glaswänden.

Erwärmt auf 5° keine Veränderung
„ „ 10° „ „
„ „ 15° „ „
„ „ 20° „ „
„ „ 21° „ „
„ „ 22° Beginn des Beschlags.

Umwandlungspunkt bei 22°.

8. α-Naphtol

Smp. 94°.

Bei 95° geschmolzen und in Eis abgekühlt, vollständige Loslösung von den Glaswänden.

Erwärmt auf 20° keine Veränderung
„ „ 25° „ „
„ „ 30° „ „
„ „ 35° „ „
„ „ 40° „ „
„ „ 45° „ „
„ „ 50° Beginn des Beschlags zwischen 48° und 49°.

Umwandlungspunkt zwischen 48° und 49°.

9. α-Naphtylamin

Smp. 49,5°.

Bei 50° geschmolzen und in Eis abgekühlt, vollständige Loslösung von den Glaswänden.

Erwärmt auf 5° keine Veränderung
„ „ 8° „ „
„ „ 10° „ „
„ „ 11° „ „
„ „ 12° „ „
„ „ 13° „ „
„ „ 14° Beginn des Beschlags bei 13,5°.

Umwandlungspunkt bei 13,5°.

10. Phenol

Smp. 42,5°.

Geschmolzen bei 44° und in einer Kältemischung von ungefähr — 20° abgekühlt, vollständige Loslösung.

In + 20° gebracht, sofortiger Beschlag.

Abgekühlt auf 15° Beschlag
„ „ 10° „
„ „ 5° „
„ „ 0° „
„ „ — 1° „
„ „ — 2° anscheinender Beginn der Loslösung.

Der genaue Umwandlungspunkt war nicht zu bestimmen. Der Beginn der Loslösung und umgekehrt wieder des Beschlags schwankte zwischen — 2° und — 6°. Die tiefe Temperatur wurde durch Durchsaugen von Luft durch niedrig siedenden Petroläther erreicht.

Umwandlungspunkt zwischen — 2° und — 6°.

B.

1. Untersuchung molekularer Mischungen von p-Dibrombenzol und p-Dichlorbenzol.

Oben haben wir gesehen, daß die molekularen Mischungen von p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol bezüglich der Konstanten ihrer inneren Reibung sich analog verhalten wie bezüglich ihrer Schmelzpunkte, d. h. man erhält in beiden Fällen nahezu lineare Werte, entsprechend der II. Küsterschen Mischungsregel.

Es interessiert deshalb, zu erfahren, ob auch die Umwandlungspunkte eine lineare Funktion der Konzentration sind.

Zu diesem Zweck habe ich diese isomorphen Gemische in folgender Zusammensetzung untersucht:

1. 100 Mol.-Proz. $C_6H_4Br_2$ + 0 Mol.-Proz. $C_6H_4Cl_2$ Smp. 89°
2. 75 „ $C_6H_4Br_2$ + 25 „ $C_6H_4Cl_2$ „ 80,1°
3. 50 „ $C_6H_4Br_2$ + 50 „ $C_6H_4Cl_2$ „ 70°
4. 25 „ $C_6H_4Br_2$ + 75 „ $C_6H_4Cl_2$ „ 62°
5. 0 „ $C_6H_4Br_2$ + 100 „ $C_6H_4Cl_2$ „ 53°.

1. 100 Mol. $C_6H_4Br_2$ + 0 Mol. $C_6H_4Cl_2$ } Smp. 89°.

Umwandlungspunkt: 8,5°.

2. 75 Mol. $C_6H_4Br_2$ + 25 Mol. $C_6H_4Cl_2$ } Smp. 80,1°.

Geschmolzen und in Eis abgekühlt, vollständige Loslösung von den Glaswänden.

Erwärmt auf 10° keine Veränderung,
„ „ 12° „ „
„ „ 15° „ „
„ „ 16° „ „
„ „ 17° „ „
„ „ 18° Beginn des Beschlags bei 17,5°.

Umwandlungspunkt: 17,5°.

3. 50 Mol. $C_6H_4Br_2$ } Smp. 70°.
50 Mol. $C_6H_4Cl_2$ }

Geschmolzen und in Eis abgekühlt, vollständige Loslösung von den Glaswänden.

Erwärmt auf 10° keine Veränderung,
„ „ 15° „ „
„ „ 17° „ „
„ „ 19° „ „
„ „ 20° „ „
„ „ 22° „ „
„ „ 23° „ „
„ „ 24° Beginn des Beschlags bei 23,5°.

Umwandlungspunkt: 23,5°.

4. 25 Mol. $C_6H_4Br_2$ } Smp. 62°.
75 Mol. $C_6H_4Cl_2$ }

Geschmolzen und in Eis abgekühlt, vollständige Loslösung von den Glaswänden.

Erwärmt auf 10° keine Veränderung,
„ „ 20° „ „
„ „ 25° „ „
„ „ 29° „ „
„ „ 30° „ „
„ „ 31° „ „
„ „ 32° Beginn des Beschlags bei 31,5°.

Umwandlungspunkt: 31,5°.

5. 0 Mol. Dibrombenzol } Smp. 53°.
100 Mol. Dichlorbenzol }

Umwandlungspunkt: 39,5°. (Vergl. Diagramm Nr. XXIII.)

Aus dem verschiedenen Verlaufe der zwei Kurven ist der Schluß zu ziehen, daß die festen Lösungen p-$C_6H_4Br_2$—p-$C_6H_4Cl_2$ zwei Reihen von Mischkristallen bilden, analog dem

Roozeboomschen[1]) Typus I: „Die Mischkristalle bilden sowohl im α- als im β-Zustand eine kontinuierliche Reihe."

Die Umwandlungskurve folgt auch analog der Schmelzpunktkurve dem Küsterschen Gesetz, d. h. sie läßt sich nach der Mischungsregel aus den Umwandlungspunkten der Komponenten annähernd berechnen. Dies ist an die Seite zu stellen der von Schenk und Schneider[2]) gefundenen Tatsache, daß aus dem isotropen Schmelzfluß der Lösungen p-Azooxyphenetol-p-Azooxyanisol nicht das reine Lösungsmittel in flüssigen Kristallen zur Abscheidung gelangt, sondern daß sich flüssige isomorphe Mischkristalle bilden.

2. Untersuchung molekularer Gemische von α-Naphtol-p-Toluidin.

Im Anschluß hieran untersuchte ich molekulare Gemische von α-Naphtol-p-Toluidin. Der Verlauf der Schmelzpunktkurve dieser Gemische wurde von J. C. Philips[3]) bestimmt, welcher aus der Dreiteiligkeit derselben entnehmen konnte, daß man es bei den durch Mischen äquimolekularer Mengen erhaltenen Substanzen mit wirklichen Verbindungen zu tun hat.

Oben wurde an der Hand der inneren Reibung nachgewiesen, daß Verbindungen dieser Art in flüssigem Zustande mehr oder weniger dissoziiert sind und bei Steigerung der Temperatur allmählich wieder in ihre Komponenten zerfallen.

Um einigen Einblick in das Verhalten dieser Verbindungen im festen Zustand zu erhalten, habe ich die Kurve der Umwandlungspunkte festgestellt auf Grund der Umwandlungspunkte folgender Zusammensetzungen:

---

[1]) H. W. Bakhuis-Roozeboom, Ztschr. f. phys. Chem. **30,** S. 415ff. (1899.)

[2]) Rud. Schenk und Fr. Schneider: Untersuchungen über kristallinische Flüssigkeiten. Ztschr. f. phys. Chem. **29,** S. 550. (1899.)

[3]) J. C. Philips, Journ. Chem. Soc. I, S. 831. (1903.)

1.	100	Mol.-Proz.	α-Naphtol	+	0	Mol.-Proz.	p-Toluidin	Smp. 94°
2.	75	„	„	+	25	„	„	„ 73,2°
3.	60	„	„	+	40	„	„	„ 50,2°
4.	50	„	„	+	50	„	„	„ 53,7°
5.	40	„	„	+	60	„	„	„ 52°
6.	25	„	„	+	75	„	„	„ 39°
7.	19	„	„	+	81	„	„	„ 30,3°
8.	0	„	„	+	100	„	„	„ 45°.

1. 100 Mol. α-Naphtol / 0 Mol. p-Toluidin } Smp. 94°.

Umwandlungspunkt: 48,5°.

2. 75 Mol. α-Naphtol / 25 Mol. p-Toluidin } Smp. 73,2°.

Geschmolzen und in Eis abgekühlt, vollständige Loslösung von den Glaswänden.

Erwärmt auf 4° keine Veränderung,
„ „ 6° „ „
„ „ 10° „ „
„ „ 12° „ „
„ „ 15° „ „
„ „ 20° „ „
„ „ 24° „ „
„ „ 26° „ „
„ „ 28° „ „
„ „ 29° Beginn des Beschlags bei 28,5°.

Umwandlungspunkt: 28,5°.

3. 60 Mol. α-Naphtol / 40 Mol. p-Toluidin } Smp. 50,2°.

Geschmolzen und in Eis abgekühlt, vollständige Loslösung von den Glaswänden.

Erwärmt auf 5° keine Veränderung,
„ „ 10° „ „
„ „ 15° „ „
„ „ 20° „ „
„ „ 25° „ „
„ „ 30° „ „
„ „ 31° „ „
„ „ 32° Beginn des Beschlags bei 31,5°.
Umwandlungspunkt: 31,5°.

4. 50 Mol. α-Naphtol / 50 Mol. p-Toluidin } Smp. 53,7°.

Geschmolzen und in Eis abgekühlt, vollständige Loslösung von den Glaswänden.

Erwärmt auf 5° keine Veränderung,
„ „ 6° „ „
„ „ 8° „ „
„ „ 10° „ „
„ „ 11° Beginn des Beschlags bei 10,5°.
Umwandlungspunkt: 10,5°.

5. 40 Mol. α-Naphtol / 60 Mol. p-Toluidin } Smp. 52°.

Geschmolzen und in Eis abgekühlt, vollständige Loslösung von den Glaswänden.

Erwärmt auf 5° keine Veränderung,
„ „ 6° „ „
„ „ 8° „ „
„ „ 9° „ „
„ „ 10° Beginn des Beschlags bei 9,5°.
Umwandlungspunkt: 9,5°.

6. 25 Mol. α-Naphtol / 75 Mol. p-Toluidin } Smp. 39°.

Geschmolzen und in Eis abgekühlt, vollständige Loslösung von den Glaswänden.

Erwärmt auf 5° keine Veränderung,
„ „ 8° „ „
„ „ 11° „ „
„ „ 12° „ „
„ „ 13° Beginn des Beschlags bei 12,5°.

Umwandlungspunkt: 12,5°.

7. 19 Mol. α-Naphtol / 81 Mol. p-Toluidin } Smp. 30,3°.

Geschmolzen und in Eis abgekühlt, vollständige Loslösung von den Glaswänden.

Erwärmt auf 3° keine Veränderung,
„ „ 5° „ „
„ „ 7° „ „
„ „ 9° „ „
„ „ 11° „ „
„ „ 12° Beginn des Beschlags bei 11,5°.

Umwandlungspunkt: 11,5°.

8. 0 Mol. α-Naphtol / 100 Mol. p-Toluidin } Smp. 45°.

Umwandlungspunkt: 22°.

Die aus diesen Umwandlungspunkten sich ergebende Kurve siehe Diagramm Nr. XXIV, in welchem die obere (ausgezogene) Kurve den Verlauf der Schmelzpunkte, die untere (gestrichelte) den Verlauf der Umwandlungspunkte bei den verschiedenen Konzentrationen veranschaulicht.

Zu deuten ist die Umwandlungskurve etwa in folgendem Sinne: Die beiden Komponenten α-Naphtol + p-Toluidin, sowie die Verbindung derselben existieren in zwei verschiedenen Formen N_1N_2 bezw. T_1T_2 bezw. V_1V_2. Teil 1 der Kurve bezieht sich dann auf feste Lösungen von N_2 mit T_1, Teil 3 der Kurve auf solche von T_2 mit N_1. Die mittlere Kurve 2 könnte für feste Lösungen der Verbindung V_2 mit der jeweils

überschüssigen Modifikation N_1 bezw. T_1 gelten. Oder es ist auch denkbar, daß sich V_2 aus einem Gemisch von T_1 und N_1 unter Wärmeabsorption bildet.

C.

1. α-Anisaldoxim.

a) Smp. 63°.

Um ganz sicher hochschmelzendes α-Anisaldoxim zu erhalten (eine labile, unten erwähnte Modifikation schmilzt bei 45°), wurde eine Probe in einem Reagensrohre bei 65° geschmolzen, auf ca. 60° unterkühlt und mit einigen Kristallen von bei 63° schmelzendem Oxim geimpft.

Nach vollständigem Erstarren der Masse wurde diese allmählich abgekühlt und es zeigte sich

bei 45° vollständiger Beschlag
„ 35° „ „
„ 30° „ „
„ 27° „ „
„ 25° „ „
„ 23° „ „
„ 22° kaum merkliche Loslösung
„ 21° starkes Zunehmen der Loslösung
„ 20° vollständige Loslösung.

Brachte man die Probe umgekehrt aus 0° in 40°, so zeigte sich sofortiger vollständiger Beschlag; ebenso wenn man sie aus 0° in 30° brachte. Langsamer vollzog sich die Umwandlung bei einer Temperaturerhöhung von 0° auf 25°. Noch weniger war zu sehen bei Erwärmung von 0° auf 20° und gar kein Beschlag mehr bei Erwärmung von 0° auf 18°.

So wurde auch bei einer Abkochung von 50° auf 18° eine sofortige Loslösung des Beschlags und bei Abkühlung von 50° auf 22° keine Veränderung des Beschlags konstatiert.

sodaß man schließen kann, daß der Umwandlungspunkt zwischen 19° und 21° liegt. Die Substanz ergab nach dem Versuch wieder einen Schmelzpunkt von 63°.

b) α-Anisaldoxim, Smp. 45°.

Um α-Anisaldoxim vom Smp. 45° zu bekommen, wurde Oxim vom Smp. 63° bei 100° geschmolzen und der Schmelzfluß rasch in Eis abgekühlt. Dieses so erhaltene Oxim schmilzt, wenn man es in eine Temperatur von 45° bringt sofort, wird es aber erst langsam erwärmt, so zeigen sich erhebliche Verschiebungen nach oben in seinem Schmelzpunkt. Dies hat seinen Grund wohl darin, daß bei der großen Labilität des niederschmelzenden Oxims sich dasselbe allmählich in die höher schmelzende Modifikation umlagert, und so sind dann zwischen 45° und 63° liegende Schmelzpunkte solche von Mischungen aus hoch- und niederschmelzendem Oxim.

Für die Unbeständigkeit des niederschmelzenden Oxims spricht auch der Umstand, daß eine frisch dargestellte Probe nach 48 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur sich vollständig in die hochschmelzende, stabile Form umgelagert hatte.

Eine Reihe von Versuchen hat nun ergeben, daß das nach der oben erwähnten Methode dargestellte α_1-Anisaldoxim vom Smp. 45° bei der Temperatur von 12—13° einen Umwandlungspunkt besitzt.

In der folgenden Übersicht sind einige diesbezügliche Versuche geordnet. Die Proben wurden jedesmal bei 110° geschmolzen und rasch in Eis zum Erstarren gebracht, wobei die Loslösung von den Gefäßwänden erfolgte; die sonst angewandte Methode der allmählichen Erwärmung konnte aus oben angeführten Gründen nicht benützt werden.

Das die Substanz enthaltende Reagensrohr wurde deshalb immer in Bäder von der betreffenden Temperatur so lange eingetaucht, bis eine Umwandlung eingetreten war, beziehungsweise bis man nach den bisherigen Erfahrungen annehmen konnte, daß keine Umlagerung mehr eintreten werde.

I. Versuch.

Aus 0° in 20° gebracht, sofortiger Beschlag
„ 0° „ 16° „ „ „
„ 0° „ 14° „ „ „
„ 0° „ 13° „ langsamer Beginn des Beschlags
„ 0° „ 12° „ kein Beschlag.

II. Versuch.

Aus 0° in 5° gebracht, kein Beschlag
„ 0° „ 10° „ „ „
„ 0° „ 11° „ „ „
„ 0° „ 12° „ „ „
„ 0° „ 13° „ langsamer Beginn des Beschlags bei ca. 12,5°.

III. Versuch.

Aus 0° in 11° gebracht, kein Beschlag
„ 0° „ 12° „ „ „
„ 0° „ 13° „ Beginn des Beschlags bei ca. 12,5°.

Die Substanz schmolz, vorausgesetzt daß der Versuch nicht zu lange dauerte, nach dem Versuch jedesmal wieder bei 45°.

Daraus ist zu entnehmen, daß der Umwandlungspunkt des α-Anisaldoxims Smp. 45° zwischen 12° und 13° liegt.

Dies ist erheblich, d. h. außerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler, niedriger als der Umwandlungspunkt des hochschmelzenden Oxims. Man kann also daraus folgern, daß es sich bei den 2 Modifikationen des α-Anisaldoxims um zwei Substanzen handelt, die nicht nur ihren besonderen Schmelzpunkt, sondern auch aus tieferen Gründen verschiedene Umwandlungspunkte aufweisen.

Möglicherweise sind die Umwandlungspunkte durch die Existenz je einer weiteren Modifikation bedingt, die mit den bekannten Formen nicht identisch ist.

Versuche, mit Hilfe des Dilatometers[1]) einen genaueren

[1]) Van't Hoff-Cohen, Studien zur chem. Dynamik 1896, S. 184.

Einblick in die Vorgänge zu erhalten, die sich in der Substanz bei dem Umwandlungspunkt abzuspielen scheinen, schlugen ziemlich fehl. Es zeigte sich bei α-Anisaldoxim. Smp. 63° (die andere Form wurde ihrer Unbeständigkeit halber nicht untersucht), daß das auf folgenden Zahlen beruhende Diagramm Nr. XXV nahezu vollständig linear verläuft, d. h. daß die Zunahme des Volums der untersuchten Substanz proportional der Temperaturerhöhung ist; mit anderen Worten, daß das Oxim bei seiner Umwandlungstemperatur keine plötzliche Volumveränderung zu verzeichnen hat, denn aus der geringen Unregelmäßigkeit, die das Diagramm zwischen 20° und 21° zeigt, lassen sich nicht mit Sicherheit Schlüsse ziehen.

Temperatur	Stand der Sperrflüssigkeit[1]) auf der mm-Skala
16,5°	7,5 mm
19,0°	12,5 „
19,5°	13,25 „
20,5°	15,0 „
23,0°	20,5 „
24,5°	23,0 „
26,0°	26,0 „
27,0°	28,0 „
28,5°	31,0 „
30,0°	34,0 „

2. $\left.\begin{matrix}\alpha\\ \alpha_1\end{matrix}\right\}$-Benzaldoxim.

a) Smp. 33°.

b) Smp. 15°.

Noch mehr erschwert durch die geringe Stabilität der niederschmelzenden Modifikationen wurden die Versuche mit α-Benzaldoxim vom Smp. 33° und 15°.

Eine Probe der hochschmelzenden Form wurde in einem

[1]) Quecksilber.

Reagensglase bei 40° geschmolzen, etwas unterkühlt und mit Kristallen vom Smp. 33° geimpft.

Es wurde beobachtet bei Abkühlung

auf 15°	vollständiger Beschlag	
„ 10°	„	„
„ 5°	„	„
„ 0°	„	„
„ −5°	„	„
„ −10°	„	„
„ −15°	„	„
„ −20°	„	„
„ −25°	allmählicher Beginn der Loslösung	von den Wänden.
„ −30°	Zunahme der Loslösung	
„ −35°	vollständige Loslösung	

Die tiefen Temperaturen wurden erzeugt durch Zusatz von Kohlensäureschnee zu Äther in einem Dewarschen Gefäß. Man erzielt damit im besten Falle eine Temperatur von −78°.

Interessant zu beobachten war folgende Erscheinung: Brachte man die hochschmelzende Form des Oxims aus Zimmertemperatur, bei welcher die Glaswände vollständig beschlagen waren, ohne Übergang direkt in eine Kältemischung von ca. −77°, so zeigte sich selbst nach ziemlich langer Zeit keine Loslösung von den Wänden, nur schien die Oberfläche der Substanz etwas rissiger zu werden. Wurde dann das Reagensrohr wieder plötzlich in eine Temperatur von ca. +17° gebracht, so zeigte sich nach ganz kurzer Zeit eine plötzliche Loslösung von den Wänden, um nach einigen Minuten wieder einem vollständigen Beschlag Platz zu machen.

Es wird dies vermutlich eine Folge der bei der niederen Temperatur auf ein Minimum herabgedrückten Umwandlungsgeschwindigkeit sein, ähnlich wie auch die Reaktionsgeschwindigkeit mit Erniedrigung der Temperatur abnimmt. Denn bei allmählichem Abkühlen auf −35° tritt ja eine vollständige Loslösung des Beschlags ein, ohne daß der Beschlag wieder zum Vorschein kommt, wenn man weiter bis auf −77° abkühlt.

b) α-Benzaldoxim, Smp. 15°.

Die Versuche mit der niederschmelzenden Form von α-Benzaldoxim, Smp. 15°, lieferten ziemlich ungenaue Resultate, da dieses sehr schwer rein, d. h. ohne Beimischung der Modifikation von Smp. 33°, zu bekommen ist.

Hergestellt wurde es durch Schmelzen des α-Benzaldoxims von 33° bei 100° und Abkühlen in —20° bis —25°. Nachdem es überaus langsam erstarrt war, zeigte es bei dieser Temperatur noch keine Loslösung von den Wänden.

Auch bei weiterem Heruntergehen mit der Temperatur bis auf ca. — 77° war von einer vollständigen Loslösung immer noch nichts zu bemerken. In ein Bad von + 15° gebracht, begann das Oxim zu schmelzen, und bei hierauf folgender allmählicher Abkühlung erfolgte bei —35° vollständige Loslösung von den Wänden, ein Zeichen, daß es sich schon in die höher schmelzende Form umgelagert hatte. Das wurde durch den Schmelzpunkt bestätigt. Dies war leider der einzige Fall, bei dem sich eine Verschiedenheit im Verhalten gegenüber der hochschmelzenden Modifikation konstatieren ließ. Bei allen anderen in großer Zahl und unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Versuchen stellte es sich immer zum Schluß heraus, daß man es mit einem Gemisch aus beiden Formen zu tun hatte. Es können deshalb die dabei erhaltenen Resultate keinen Anspruch auf entscheidenden Wert machen. Erschwert wird auch hier, noch mehr wie bei der niederschmelzenden Form des α-Anisaldoxims, die Untersuchung dadurch, daß es aus den oben angeführten Gründen nicht möglich ist, das niederschmelzende Oxim vor der Untersuchung mittelst einer Schmelzpunktbestimmung auf seine Reinheit zu prüfen.

Die Vermutung liegt aber nahe, daß auch hier die niedrigschmelzende Form, analog dem α-Anisaldoxim einen tieferliegenden Umlagerungspunkt hat als die hochschmelzende, und es sich also auch hier um 2 Substanzen handelt, die in analoger Weise wie bei den 2 α-Anisoximen charakterisiert sind.

Zusammenfassung der erhaltenen Resultate.

1. Die für die isomorphe Reihe Dibenzyl, Benzalanilin, Stilben, Benzylanilin, Azobenzol geltende Regel: „Die innere Reibung isomorpher Gemische ist eine lineare Funktion der Konzentration falls die Schmelztemperaturen dieser Regel entsprechen", kann auch auf die isomorphen Gemische p-Dibrombenzol-p-Dichlorbenzol, p-Dibrombenzol-p-Chlorbrombenzol, p-Chlorbrombenzol-p-Dichlorbenzol, deren Komponenten im Gegensatz zu der oben angeführten Reihe weitgehende Verschiedenheiten in Molekulargewicht, spezifischem Gewicht und Zusammensetzung aufweisen, ausgedehnt werden. Die dabei zutage tretenden kleinen Unregelmäßigkeiten sind wohl auf Rechnung der in diesem Falle sich stärker unterscheidenden Temperaturkoeffizienten zu setzen.

2. Die auch in geschmolzenem Zustande noch teilweise als Verbindungen bestehenden Gemische, p-Toluidin-Phenol, p-Toluidin-α-Naphtol, α-Naphtylamin-Phenol, zerfallen bei Erhöhung der Temperatur in ihre Komponenten.

3. Bei Suspensionen von Rizinusöl in Wasser macht sich bis zu einem Zusatz von 10% Öl kein wesentlicher Einfluß auf die Konstante der inneren Reibung geltend. Dagegen ist bei Emulsionen mit Hilfe kolloidaler Gummilösung der Einfluß nur bis zu einer Konzentration von 5% unwesentlich, während er bei Steigerung der Konzentration sehr stark zunimmt. Es hat dieser Umstand wohl seinen Grund in der feineren, einer kolloidalen Suspension nahe kommenden Verteilung des Öles.

4. Der bei der Bestimmung der inneren Reibung von Flüssigkeiten mit hohem spezifischem Gewicht bei relativ

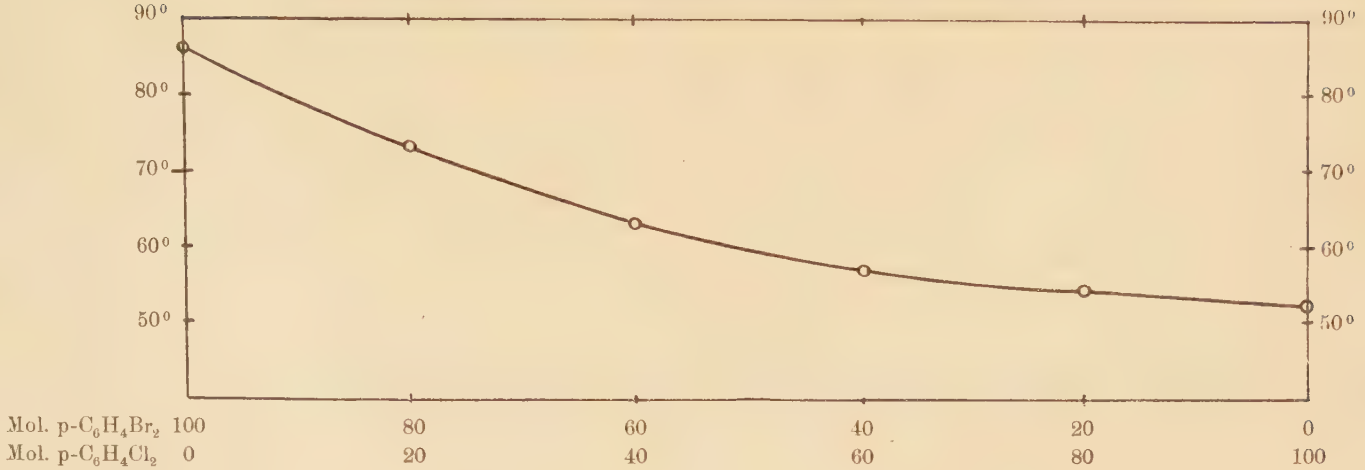
geringer Viskosität auftretende Fehler, kann durch Hemmung der Ausflußgeschwindigkeit mittelst Gegendruck praktisch vollständig korrigiert werden.

5. Die beim Erwärmen resp. Abkühlen einer festen Phase auftretende Strukturänderung, läßt sich in einem Reagensrohr infolge von an den Glaswänden auftretendem bezw. verschwindendem Beschlag beobachten, und kann dabei bei einer bestimmten Temperatur ein Umwandlungspunkt festgestellt werden.

6. Bei einigen Substanzen mit 2 verschiedenen Schmelzpunkten läßt sich mit Hilfe dieser Methode nachweisen, daß man es mit Formen zu tun hat, die nicht nur verschiedene Schmelzpunkte aufweisen, sondern tieferliegende Unterschiede durch die Existenz je eines besonderen Umwandlungspunktes erkennen lassen. Möglicherweise kommt es bei den Umwandlungstemperaturen zur Bildung weiterer bisher nicht bekannter Modifikationen.

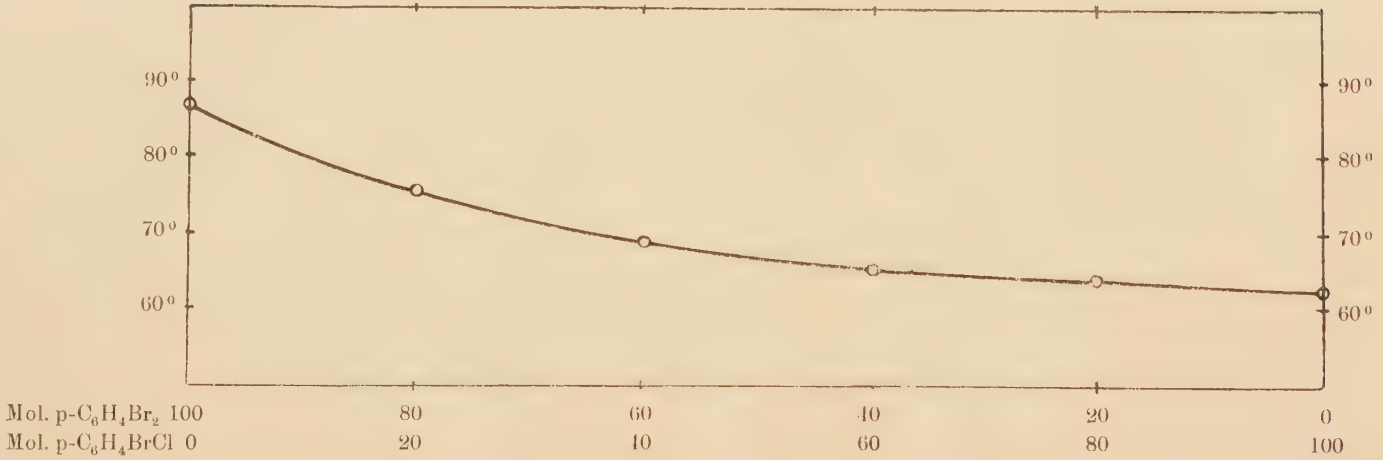
Nr. I.

Sinterungspunkte des Gemisches p-Dibrombenzol/p-Dichlorbenzol.



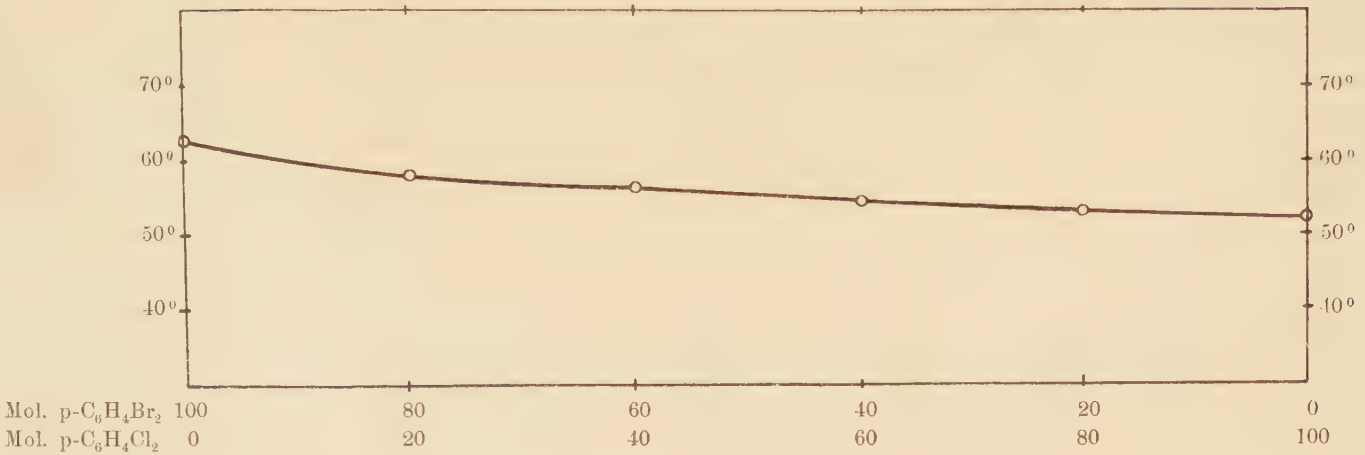
Nr. II.

Sinterungspunkte des Gemisches p-Dibrombenzol/p-Chlorbrombenzol.



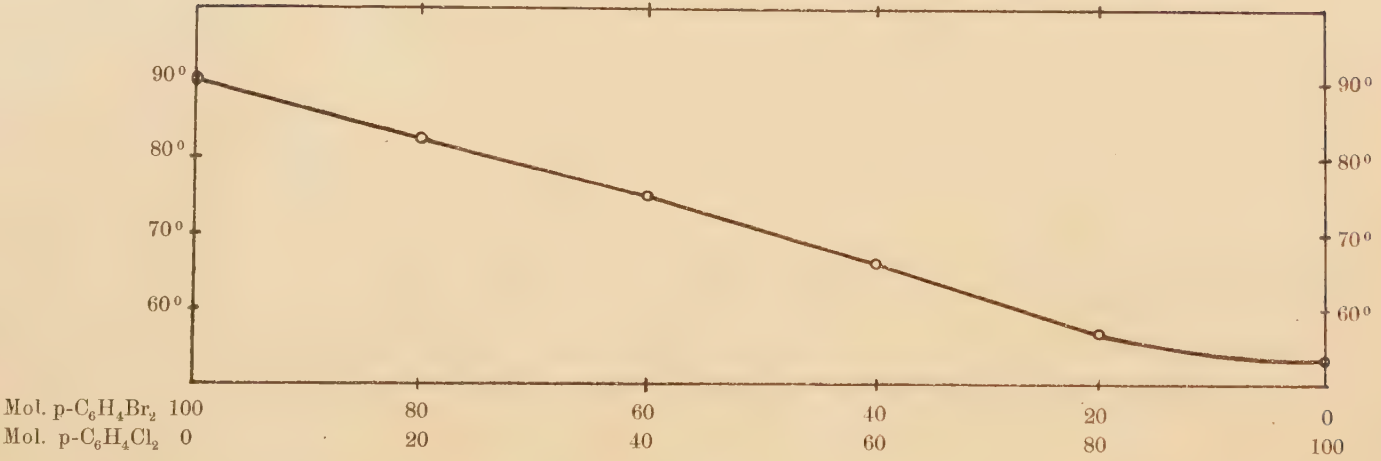
Nr. III.

Sinterungspunkte des Gemisches p-Chlorbrombenzol p-Dichlorbenzol.



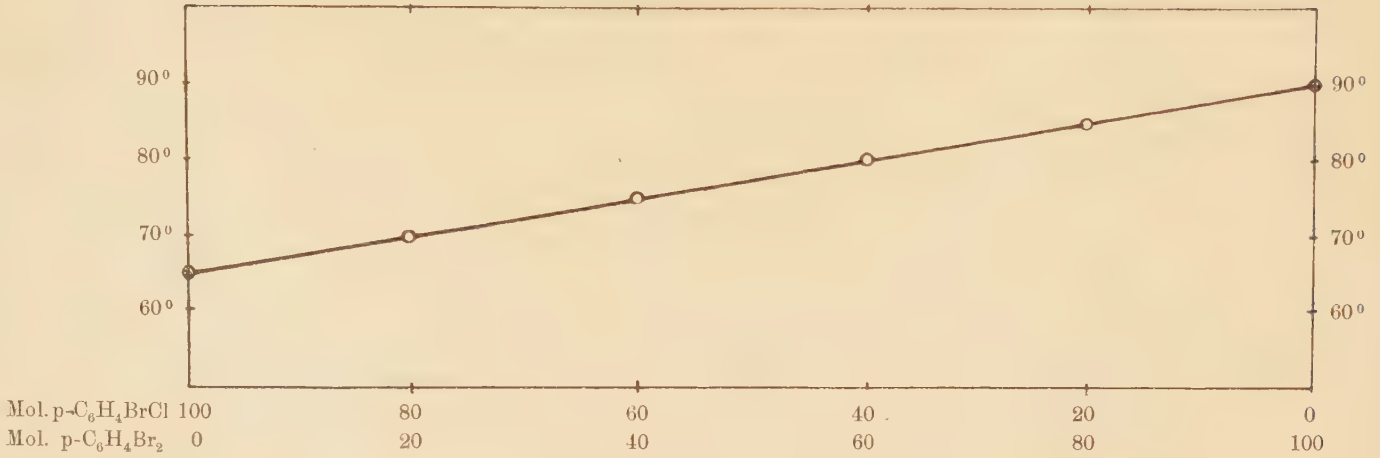
Nr. IV.

Schmelzpunkte des Gemisches p-Dibrombenzol/p-Dichlorbenzol.



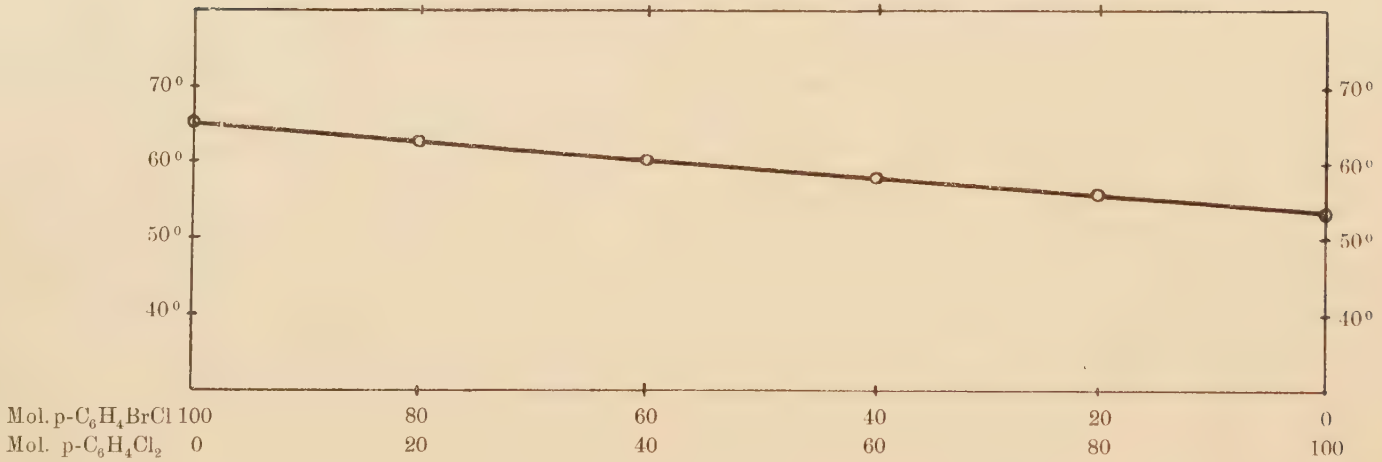
Nr. V.

Schmelzpunkte des Gemisches p-Chlorbrombenzol p Dibrombenzol.



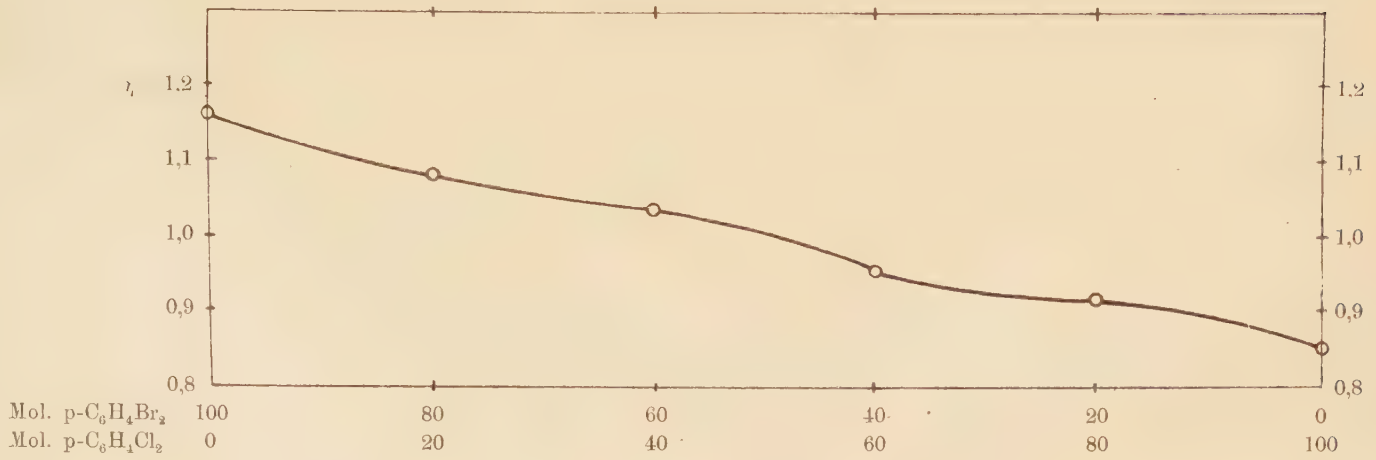
Nr. VI.

Schmelzpunkte des Gemisches p-Chlorbrombenzol/p-Dichlorbenzol.



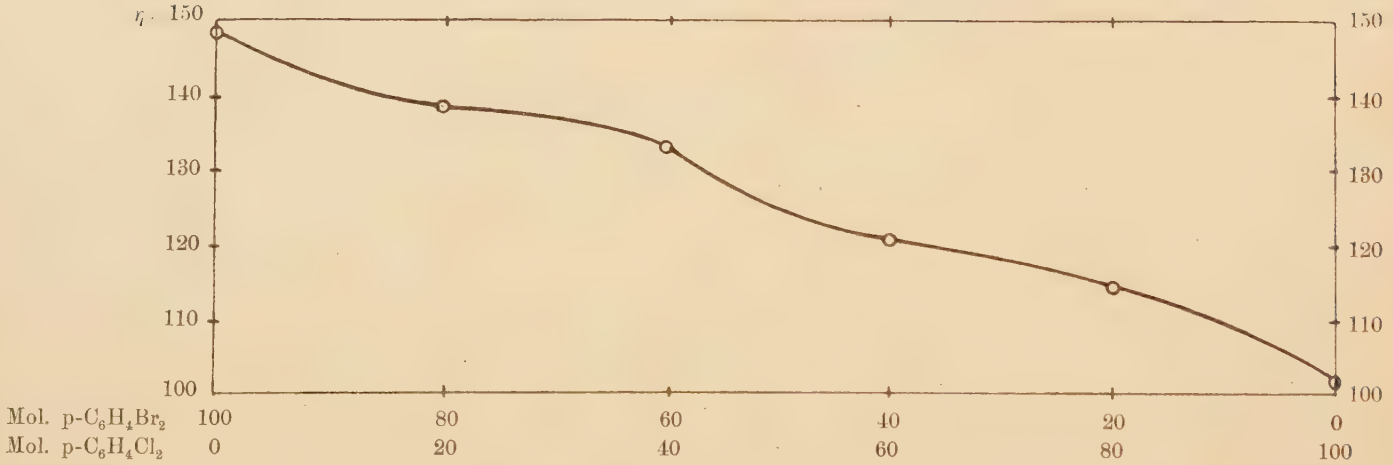
Nr. VII.

Relative innere Reibung des Gemisches p-Dibrombenzol p-Dichlorbenzol 0,5° über dem Schmelzpunkt.



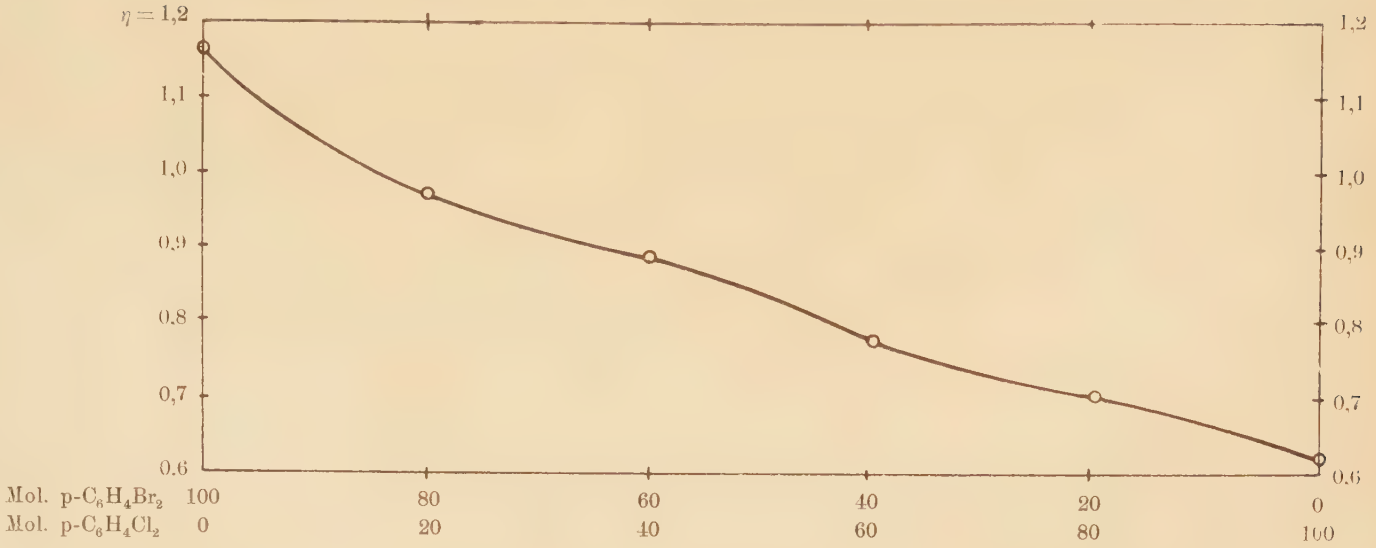
Nr. VIII.

Molekulare innere Reibung des Gemisches p-Dibrombenzol/p-Dichlorbenzol 0,5° über dem Schmelzpunkt.

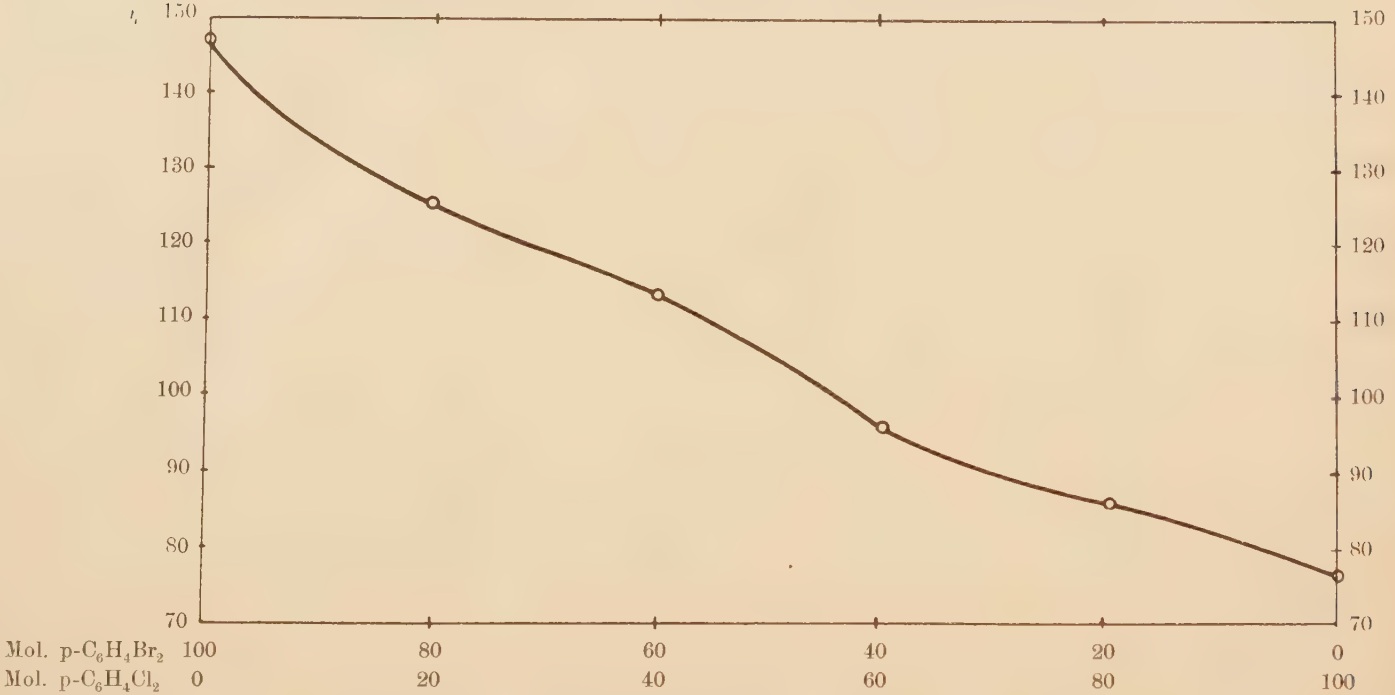


Nr. IX.

Relative innere Reibung des Gemisches p-Dibrombenzol/p-Dichlorbenzol bei 90°.

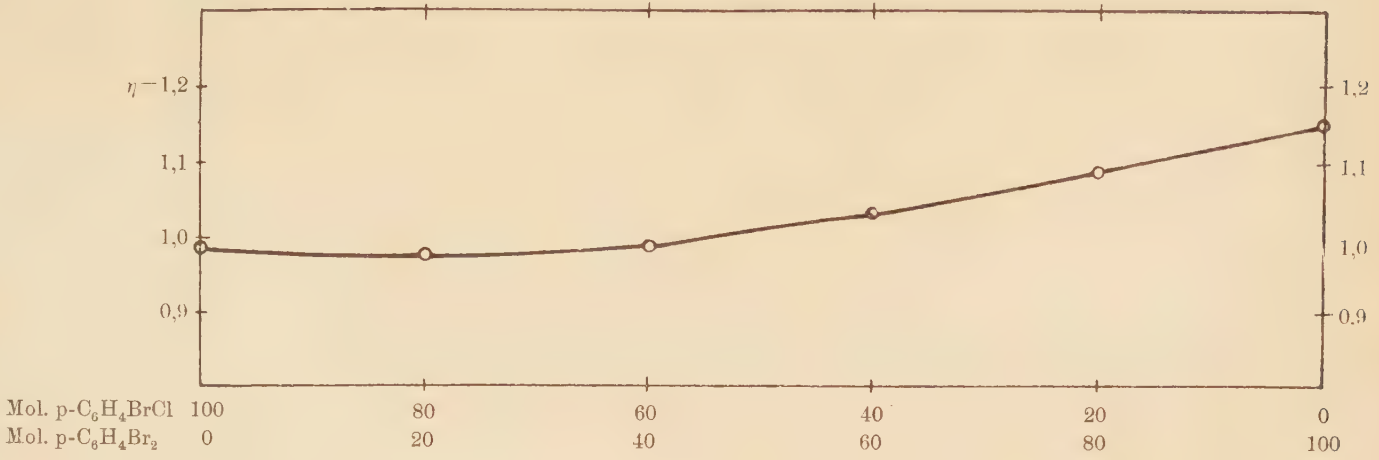


Molekulare innere Reibung des Gemisches p-Dibrombenzol/p-Dichlorbenzel bei 90°.



Nr. XI.

Relative innere Reibung des Gemisches p-Chlorbrombenzol/p-Dibrombenzol 0,5° über dem Schmelzpunkt.

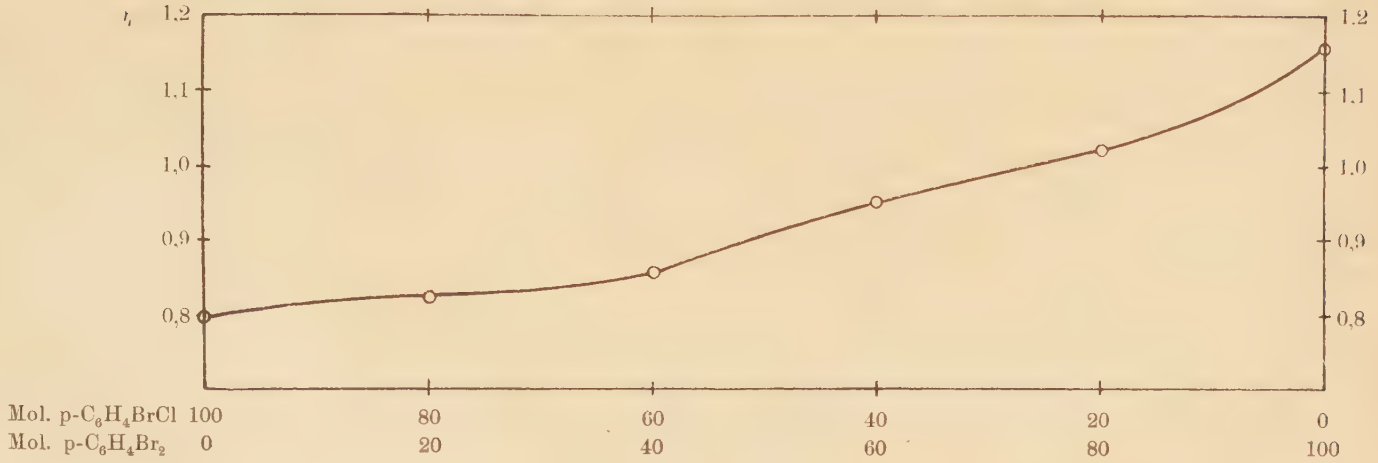


Nr. XII.

Molekulare innere Reibung des Gemisches p-Chlorbrombenzol/p-Dibrombenzol 0,5° über dem Schmelzpunkt.

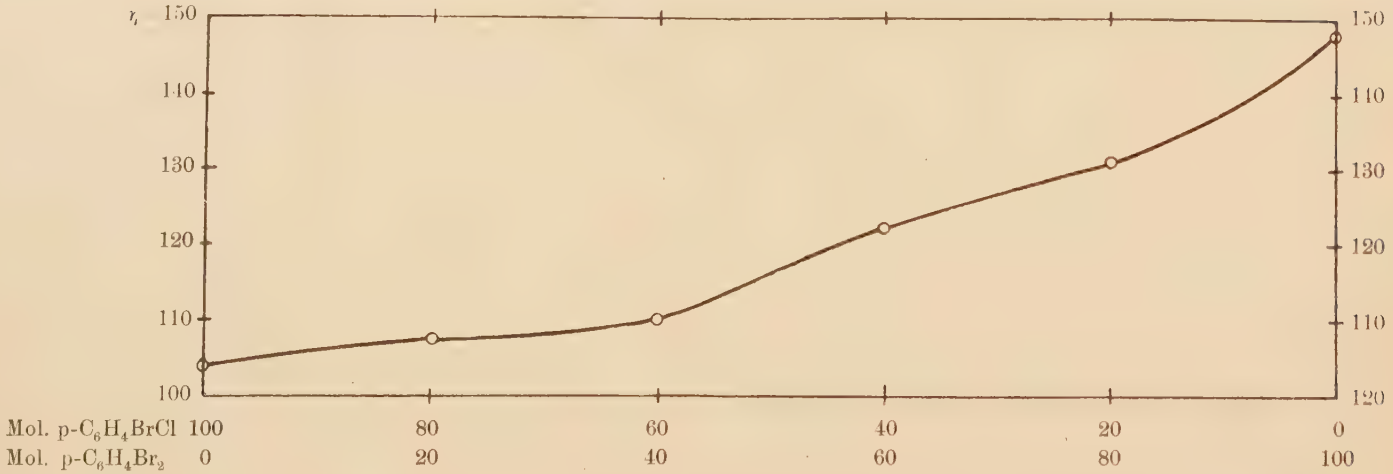
Nr. XIII.

Relative innere Reibung des Gemisches p-Chlorbrombenzol/p-Dibrombenzol bei 90°.



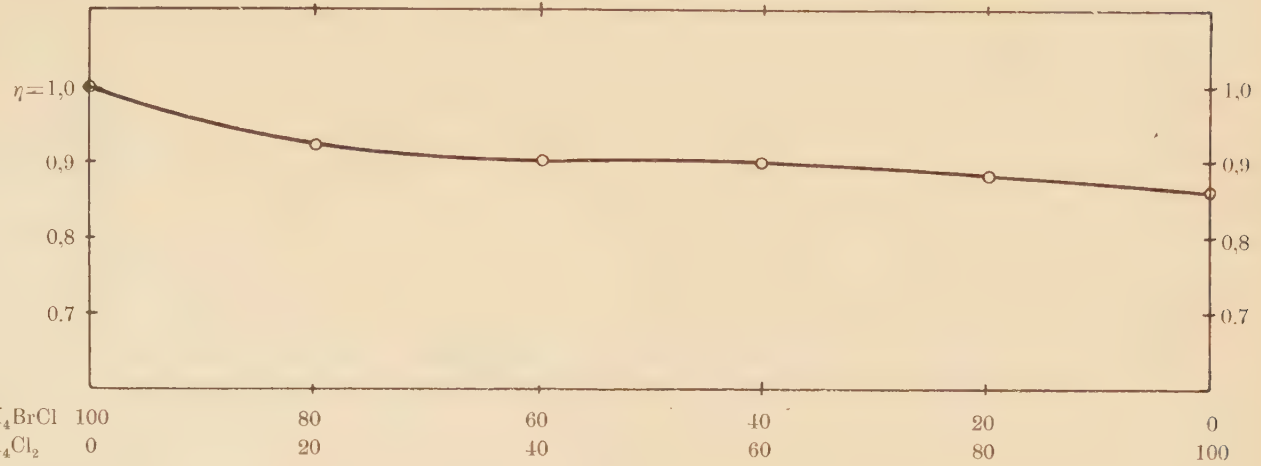
Nr. XIV.

Molekulare innere Reibung des Gemisches p-Chlorbrombenzol/p-Dibrombenzol bei 90°.



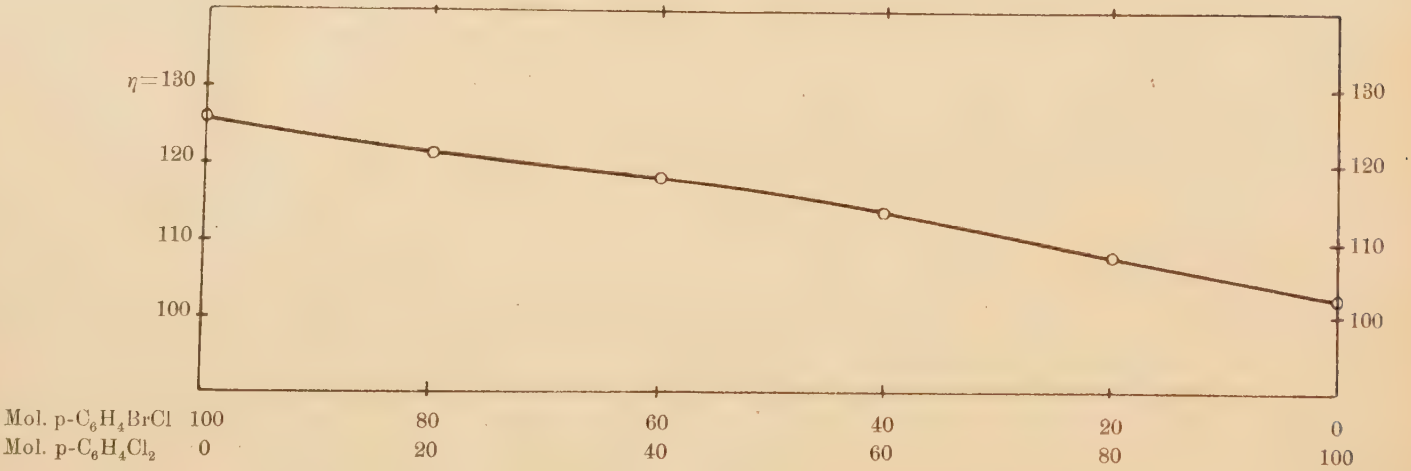
Nr. XV.

Relative innere Reibung des Gemisches p-Dibrombenzol p-Dichlorbenzol 0,5° über dem Schmelzpunkt.



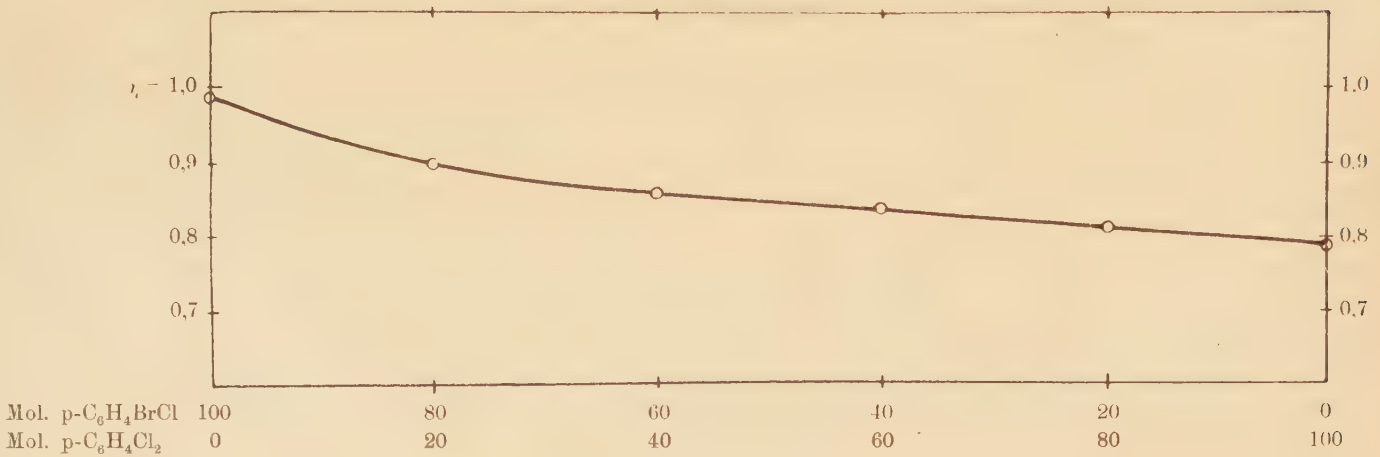
Nr. XVI.

Molekulare innere Reibung des Gemisches p-Chlorbrombenzol/p-Dichlorbenzol 0,5° über dem Schmelzpunkte.



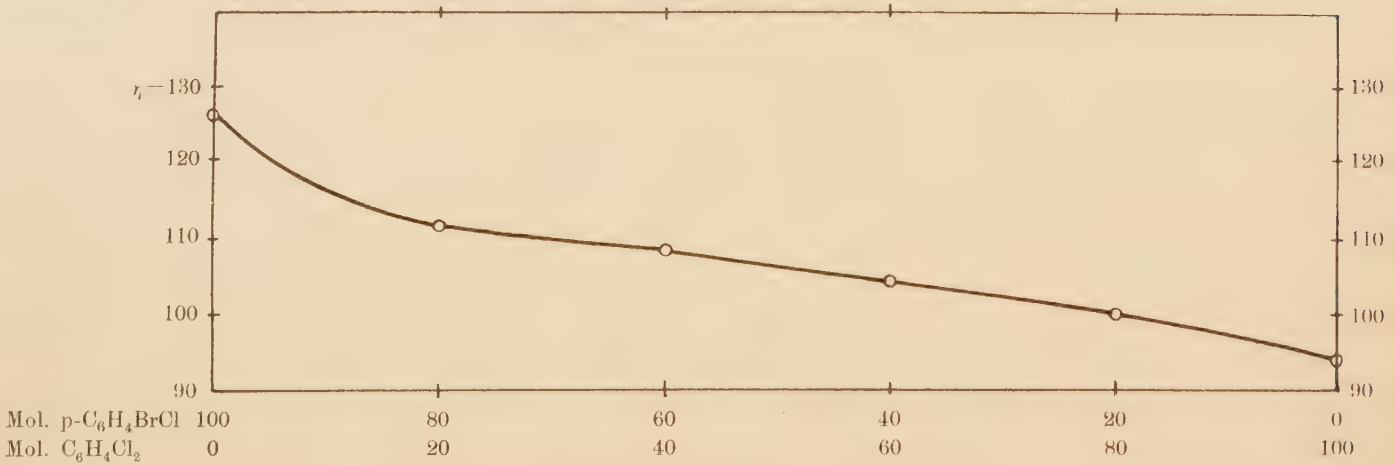
Nr. XVII.

Relative innere Reibung des Gemisches p-Chlorbrombenzol/p-Dichlorbenzol bei 65,5°.



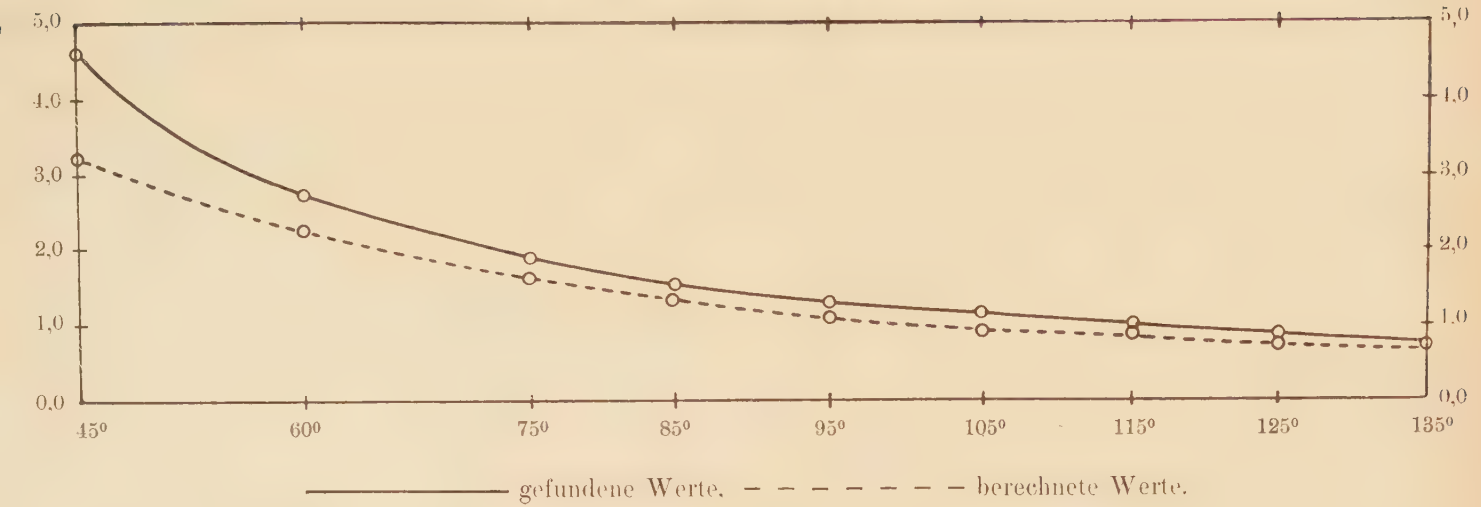
Nr. XVIII.

Molekulare innere Reibung des Gemisches p-Chlorbrombenzol/p-Dichlorbenzol bei 65,5°.



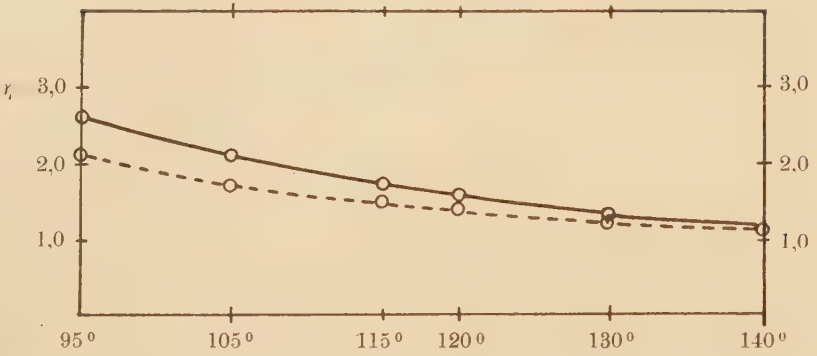
Nr. XIX.

50 Mol. p-Toluidin + 50 Mol. Phenol.



Nr. XX.

40 Mol. p-Toluidin + 50 Mol. α-Naphtol.

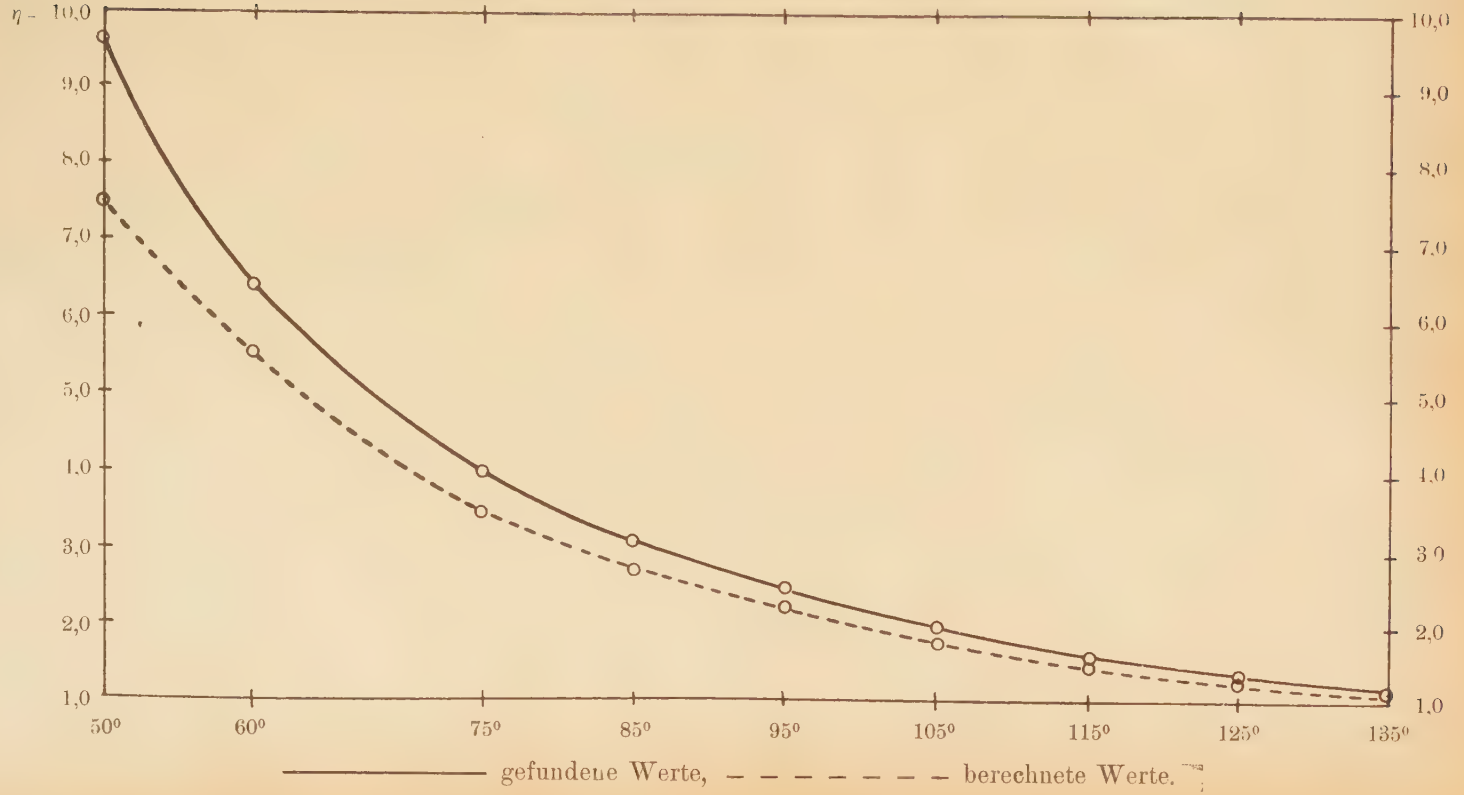


gefundene Werte

berechnete Werte

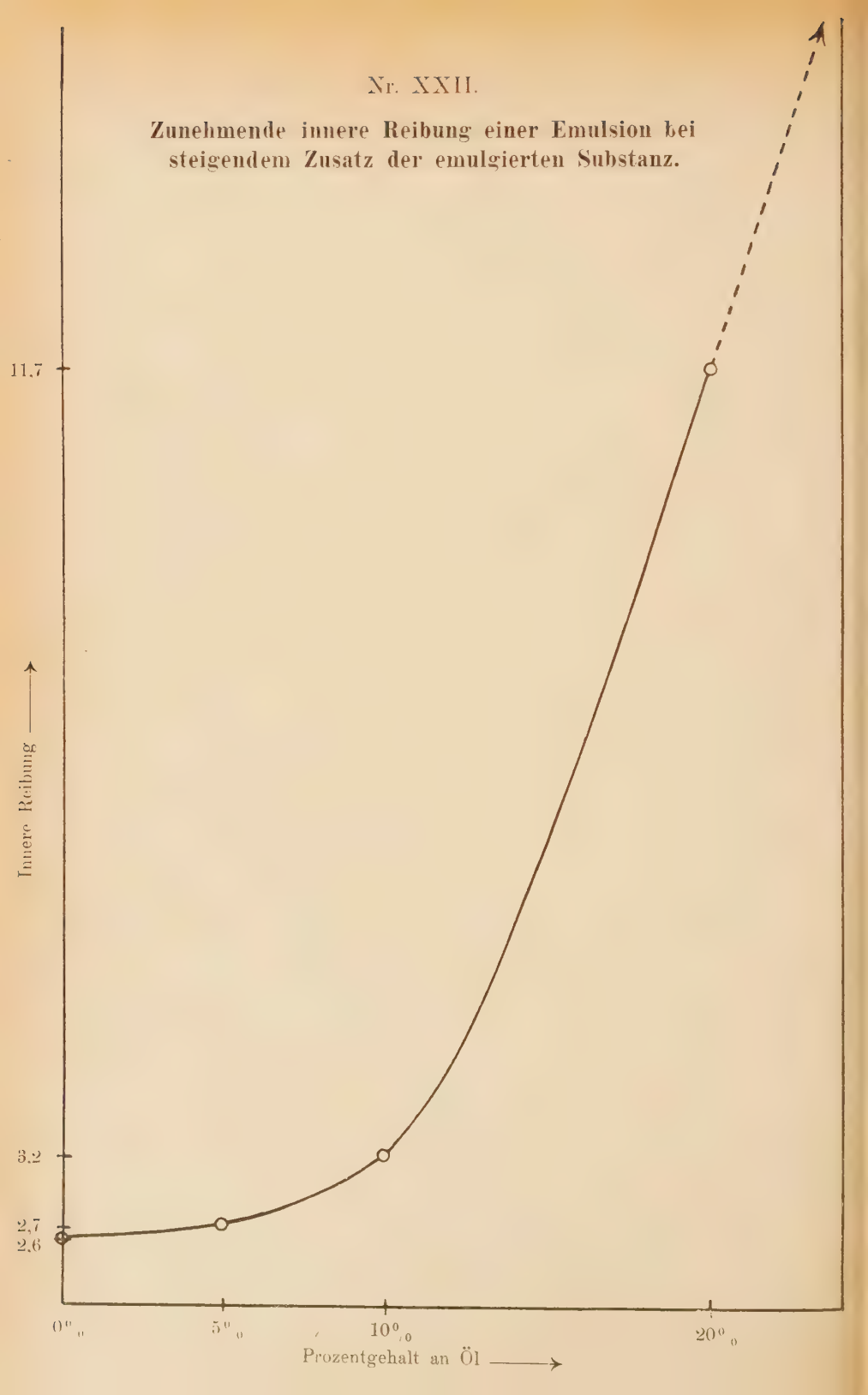
Nr. XXI.

50 Mol. α-Naphtilamyn + 50 Mol. Phenol.

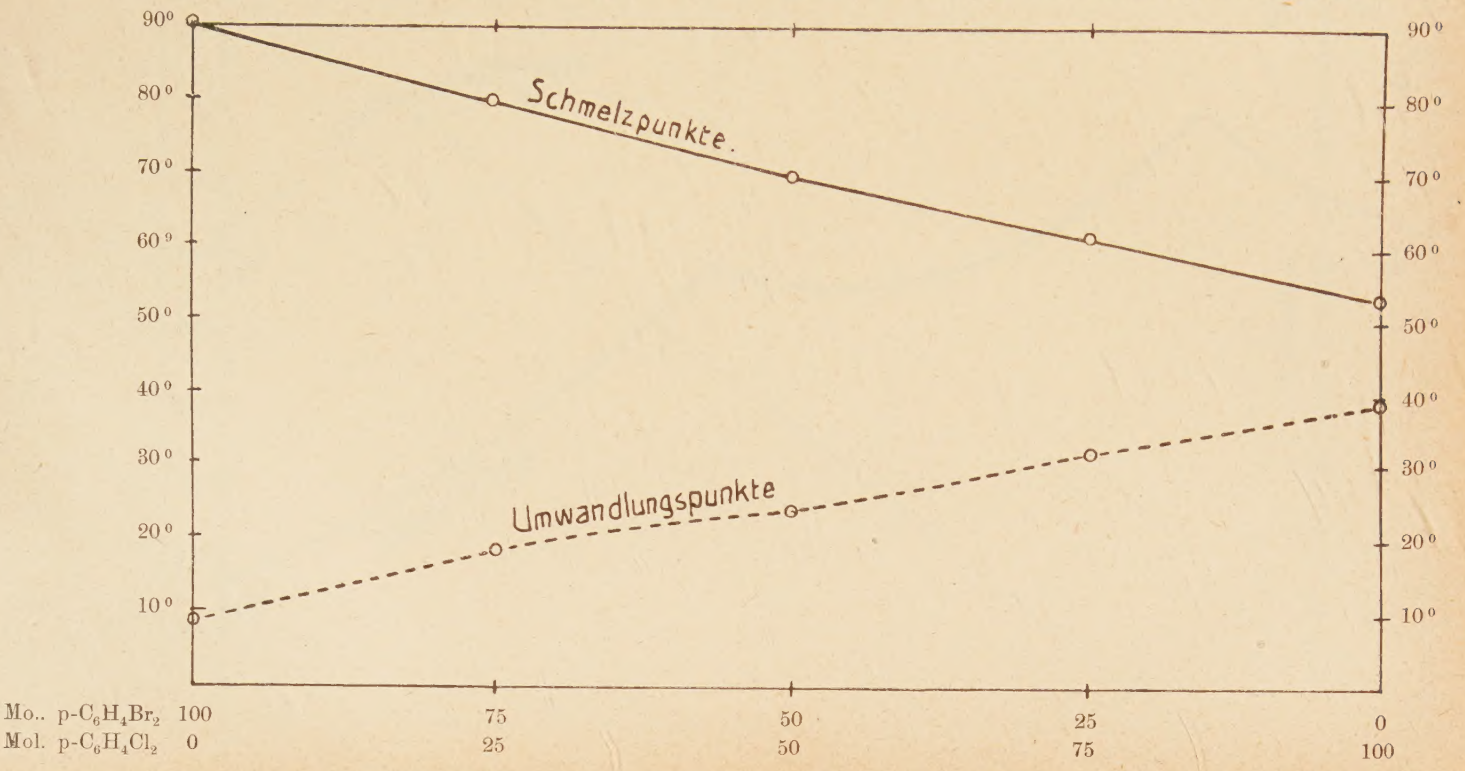


Nr. XXII.

Zunehmende innere Reibung einer Emulsion bei steigendem Zusatz der emulgierten Substanz.



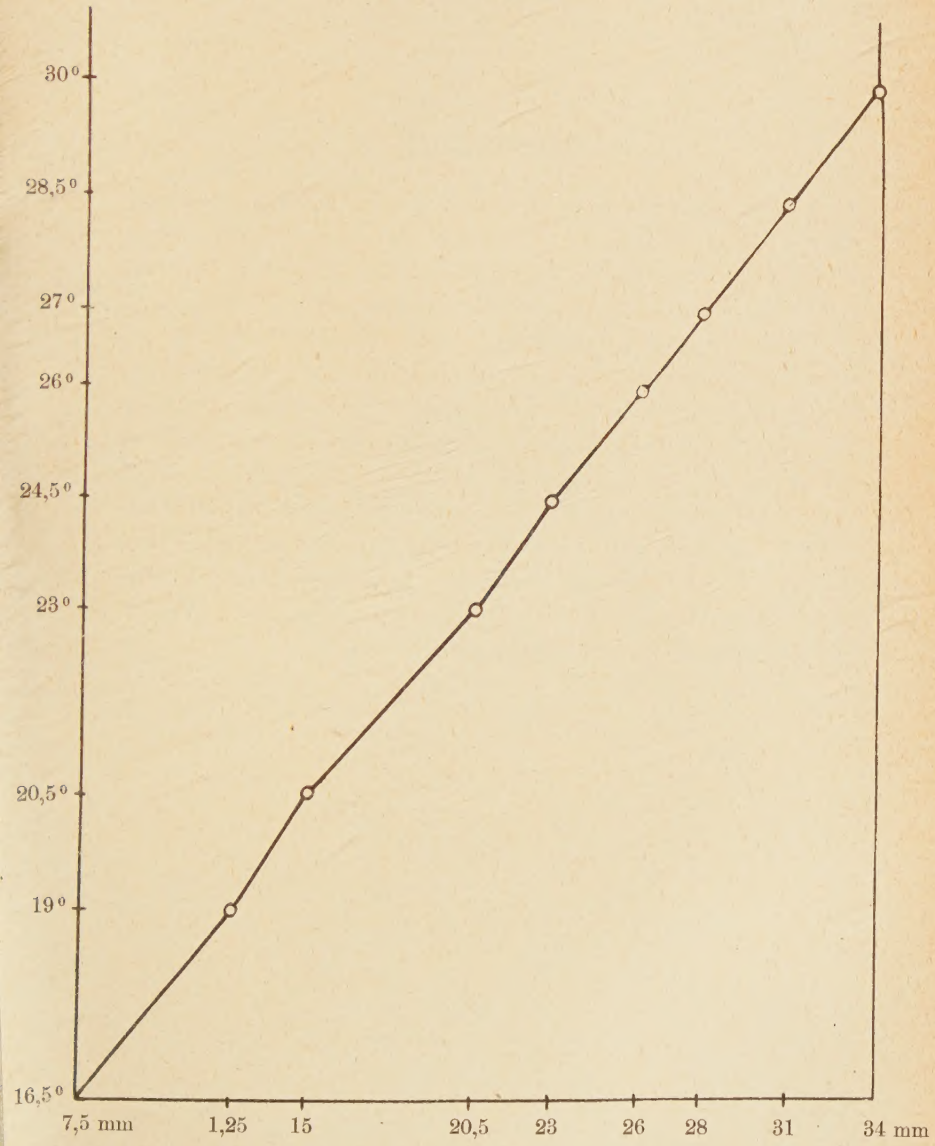
Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte der festen Lösung p-Dibrombenzol/p-Dichlorbenzol.



Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte des Gemisches α-Naphtol/p-Toluidin.

Nr. XXV.

Volumzunahme von α-Anisaldoxim beim Erwärmen im Dilatometer.



Lebenslauf.

Ich, Kurt Ebbinghaus, evang.-luther. Konfession, wurde geboren am 11. November 1879 zu Unterkochen in Württemberg als Sohn des Fabrikanten Max Ebbinghaus. Von Ostern 1887 bis Ostern 1889 besuchte ich die Elementarschule und dann bis Ostern 1894 die Lateinschule zu Heidenheim a. d. Brenz, hierauf bis Sommer 1895 das Lyceum in Öhringen und vom Herbst 1895 bis Sommer 1899 das Königl. Realgymnasium in Stuttgart, das ich mit dem Reifezeugnis verließ. Anschließend hieran genügte ich meiner militärischen Dienstpflicht. Nach Beendigung dieser arbeitete ich praktisch, bis ich im Wintersemester 1901/02 die Universität Leipzig bezog, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Den anorganischen und organischen Teil des Verbandsexamens erledigte ich Wintersemester 1903/4 und Sommersemester 1904.